DIE GESCHWINDIGKEIT DER SPONTANEN HYDROLYSE EINIGER SULFONSÄURECHLORIDE

INAUGURAL-DISSERTATION

VON

INGVAR HEDLUND

APPELBERGS BOKTRYCKERIAKTIEBOLAG
UPPSALA 1942

DIE GESCHWINDIGKEIT DER SPONTANEN HYDROLYSE EINIGER SULFONSÄURECHLORIDE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE MIT GENEHMIGUNG DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT ZU UPPSALA ZUR ÖFFENTLICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

INGVAR HEDLUND
FIL. LIC., S.-N.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 7. MÄRZ 1942 UM 10 UHR VORMITTAGS IM HÖRSAAL DES CHEMISCHEN INSTITUTS STATTFINDEN

UPPSALA 1942
APPELBERGS BOKTRYCKERIAKTIEBOLAG

VORWORT.

Die hier mitgeteilten Studien über Hydrolysegeschwindigkeit einiger Sulfochloride wurden im Frühjahr 1939 im Chemischen Institut der Universität Uppsala begonnen. Ein kleiner Teil der Ergebnisse ist bereits im Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi veröffentlicht worden.

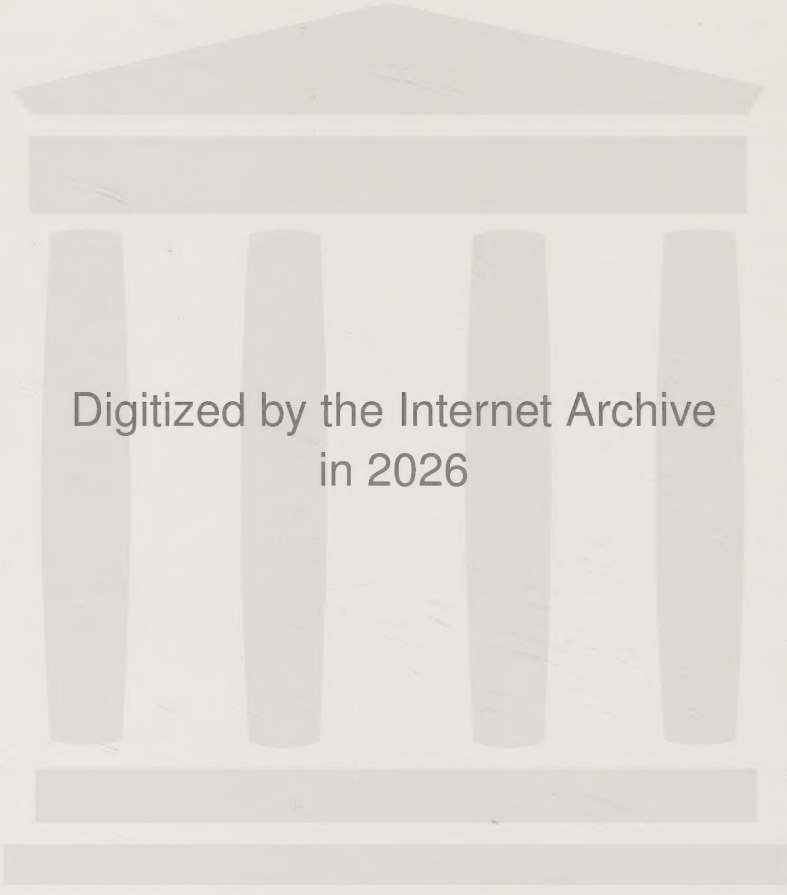
Grössten Dank bin ich schuldig dem verstorbenen Professor Ludwig Ramberg für die vielseitige Ausbildung in organischer Chemie, die er mir als Lehrer zu Teil werden liess, sowie für das mir jederzeit bewiesene grosse entgegenkommende Interesse.

Meinem gegenwärtigen Lehrer, Herrn Prof. Arne Fredga, darf ich hier meinen Dank aussprechen für gute Ratschläge, gezeigtes Interesse und wertvolle Diskussionen. Zu Dank bin ich auch verpflichtet dem jetzigen Vorstand des Chemischen Institutes, Herrn Prof. Gunnar Hägg, der Apparaturen und Chemikalien bereitwillig zur Verfügung stellte.

Endlich möchte ich Herrn fil. lic. N. Sjöberg für Diskussion mathematischer Fragen danken, Herrn Prof. C. Drucker für Übertragung des schwedischen Manuskriptes ins Deutsche, sowie Frau M. Englund für Hilfe bei Zeichnung der Figuren.

Uppsala, Januar 1942.

Der Verfasser.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548007_0008

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Vorwort	3
Kap. I. Einleitung	7
Kap. II. Präparatives	11
Kap. III. Versuchsmethodik	20
Kap. IV. Numerische Behandlung	25
Fehlerberechnung	35
Kap. V. Versuchsergebnisse	39
Kap. VI. Besprechung der Resultate	47
Salzeffekte	47
Einfluss der Substituenten. Einleitende Übersicht	48
Substituenteneinfluss bei Sulfochloriden	51
Versuche mit Wechsel des Lösungsmittels	56
Kap. VII. Versuch einer elektrostatischen Deutung	67
Theoretisches	69
Anwendung	75
Zusammenfassung	85
Literaturverzeichnis	87

KAPITEL I.

Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Einwirkung verschiedener Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse der Sulfonsäurechloride zu studieren, und zwar sowohl bei der alkalischen Hydrolyse wie bei der spontan in saurer Lösung erfolgenden. Da man für die Hydrolyse der verschiedenen Chloride denselben Mechanismus und ferner nur untergeordnete Mitwirkung sterischer Effekte erwarten konnte, sollten die Sulfochloride geeignete Objekte für das Studium von Substituenten sein.

Die Hoffnung, dass die Sulfonsäurechloridgruppe sich als zur Untersuchung des Elektronenzustandes der substituierenden Gruppen geeignet erweisen würde, erfüllte sich, wenigstens hinsichtlich der spontanen Hydrolyse in saurer Lösung, nur teilweise. Es ergab sich im Laufe der Arbeit, dass diese Reaktion stark vom Medium abhing, nämlich von Zusätzen von Aceton zu den verwendeten Wasserlösungen. Wegen der auffallenden Grösse dieses Effektes und seiner völlig ungleichen Wirkung bei verschiedenen Sulfochloriden, so weit gehend, dass die Reihenfolge der verschiedenen Chloride hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit in scheinbar willkürlicher Art völlig auf den Kopf gestellt wurde, hielt ich ihn eines näheren Studiums wert.

Wegen des grossen Umfanges der Versuche über spontane Hydrolyse musste die alkalische Hydrolyse aufgeschoben werden. Aus gleicher Ursache wurden die Versuche über Variation des Mediums hauptsächlich auf Aceton-Wasser-Gemische beschränkt.

Eine Anzahl kinetischer Untersuchungen über stetige Änderung des Mediums sind bereits früher durchgeführt worden, doch war

bei diesen das Interesse haupsächlich auf Reaktionen zwischen Ionen oder zwischen einer ungeladenen Molekel und einem Ion gerichtet, wogegen man Reaktionen zwischen ungeladenen Molekeln lediglich in geringem Umfange studiert hat.

Einen der ältesten Versuche mit kontinuell variiertem Medium führten CASHMORE, MC COMBIE und SCARBOROUGH (1921, 1922) an der alkalischen Hydrolyse einer Anzahl Ester in verschiedenen Konzentrationen von Äthylalkohol durch. Sie fanden eine in der Hauptsache gleichförmige Veränderung mit nur unbeträchtlichen individuellen Abweichungen. Grösser wurden diese bei der alkalischen Hydrolyse einiger γ-Laktone unter Variation des Alkoholgehaltes durch HEGAN und WOLFENDEN (1939) beobachtet. WINSTROM und WARNER (1939) fanden Geschwindigkeitssteigerung bei Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante des Mediums durch Zusatz von Alkohol oder Dioxan an der Reaktion zwischen Äthylenchlorhydrin und Hydroxylion, und EAGLE und WARNER (1939) stellten bei der Umsetzung von Äthyljodid mit Basen Zunahme der Geschwindigkeit mit der Dielektrizitätskonstanten fest, jedoch nur für ungeladene Basen. Der basenkatalysierte Zerfall des Diacetonalkohols wurde von ÅKERLÖF (1928) in Wasser mit Zusatz einiger Alkohole untersucht, deren Wirkung hochgradig verschieden war.

Über durch Wasserstoffion katalysierte Reaktionen liegt recht beträchtliches Material vor. Die Umlagerung von Aryl-acylhalogenaminen (FONTEIN 1928) zeigt ein einigermassen individuelles Verhalten. TIMM und HINSHELWOOD (1938) stellten fest, dass die Substituentenwirkung auf die durch Wasserstoffion katalysierte Esterhydrolyse in Alkohol-Wasser grösser ist als in Aceton-Wasser. PALOMAA, SALMI und KORTE (1939) fanden eine Mediumabhängigkeit bei der Hydrolyse von — für Wasserstoffionenkatalyse unempfindlichen — Trichloressigsäureestern, welche von ganz anderer Art war als die der — durch Wasserstoffionen katalysierten — Hydrolyse anderer Ester. Ihrer Ansicht nach kann die Mediumabhängigkeit als Kriterium für den Typus der Hydrolyse dienen.

Von früheren Untersuchungen an Reaktionen zwischen zwei Ionen sei die Umsetzung von Ferriion mit Jodion (KISS 1932) erwähnt, welche proportional zur Nichtelektrolytkonzentration beschleungt wurde, sowie die Reaktion zwischen Bromacetation

und Thiosulfation (Kiss und Bossanyi 1935), deren Temperaturkoffizient bei Neutralsalzzusatz abnimmt. Sehr erfolgreich haben Warner und Warrick (1935) sowie Lander und Svirbely (1938) die Umlagerung von Ammoniumcyanat in Harnstoff mit der Dielektrizitätskonstanten des Mediums in Zusammenhang gebracht.

Bei Reaktionen der oben angeführten Art kommen individuelle Mediumeffekte vor, es scheint aber, als ob solche bei Reaktionen zwischen ungeladenen Molekeln stärker ausgeprägt sein sollten. Die Hydrolysegeschwindigkeit einiger Karbonsäureanhydride wurde von Vlès (1933) untersucht; dabei erhöht Übergang von Aceton-Wasser (1 : 1) zu Wasser die Geschwindigkeit auf das acht- bis achtzigfache. Hier liegt also eine sehr ausgeprägte individuelle Abhängigkeit vom Medium vor. Die Hydrolyse einer grösseren Anzahl Benzylchloride wurde von Olivier (1930) untersucht, teils in Alkohol-Wasser, teils in Aceton-Wasser (beidemal 1 : 1), und die Geschwindigkeitsverhältnisse waren etwa die gleichen in beiden Medien. Doch betont Olivier, dass p-Nitrobenzylchlorid in Aceton schneller, dagegen in Alkohol langsamer reagiere als das o-Derivat. Die Unterschiede sind gering; eigene orientierende Messungen ergaben das Auftreten grösserer individueller Änderungen beim Übergang zu reinem Wasser.

Bei Solvolysereaktionen pflegt Verminderung des Wassergehalts sich in starker Senkung der Geschwindigkeit auszuwirken. Caudri (1930) fand, dass die Hydrolyse des Essigsäureanhydrides in 95 % Alkohol nur ½ % von der in Wasser ausmacht, bemerkenswerter Weise nimmt auch die Alkoholysereaktion ab. Hughes, Ingold und Shapiro (1936) zeigten, dass die monomolekulare Hydrolysegeschwindigkeit des Isopropylbromides mit steigender Alkoholkonzentration abnimmt, die der bimolekularen Reaktion mit Hydroxylion dagegen wächst; der Lösungsmitteleinfluss kann zur Entscheidung über den Reaktionstypus herangezogen werden (Hughes und Ingold 1935, Bateman und Hughes 1937).

Zur Erklärung der Mediumabhängigkeit hat man mehrere Theorien vorgebracht. Harned und Samaras (1932) stellten im Anschlusse an Versuche über die durch Wasserstoffion katalysierte Hydrolyse des Äthyl-orthoformiates eine elektrostatische

Theorie auf und fanden einen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstanten. Eine von elektrostatischen Betrachtungen ausgehende Behandlung hat sich später als sehr ergiebig erwiesen (SCATCHARD 1939 daselbst auch weitere Literatur) und auch auf den Substituenteneinfluss allein anwenden lassen (WESTHEIMER 1940).

Die Mediumeffekte sind auch ganz oder zum Teile auf Rechnung anderer Faktoren gesetzt worden; von solchen seien genannt ungleiches Deaktivierungsvermögen (HINSHELWOOD 1936), innere Volumeneffekte und damit Stosszahländerung (OGG und RICE 1937), Polarität des Lösungsmittels (HINSHELWOOD 1936, van ARKEL 1940), Solvatisierung und Viskosität (s. MOELWYN-HUGHES 1933).

KAPITEL II.

Präparatives.

Die bei der Untersuchung verwendeten Sulfonsäurechloride wurden sämtlich nach gebräuchlichen Verfahren dargestellt, durch Chlorierung von Schwefelverbindungen oder Umsetzung von Sulfonaten mit Phosphorpentachlorid. Im zweiten Falle erwiesen sich Bariumsalze als direkt anwendbar, wenn sie auch merklich träger reagieren. Die Sulfonate wurden durch Umsetzung von Halogeniden mit Ammoniumsulfit erhalten, kürzere Reaktionszeit wurde erzielt durch Anwendung eines Gemisches aus Wasser und Methylalkohol statt Wasser als Lösungsmittel. Das Sulfonat wurde danach als Bariumsalz isoliert. Diese Bariumsalze wurden aus Wasser umkrystallisiert, und zwar wurden sie wegen des durchweg geringen Temperaturkoeffizienten in heissem Wasser gelöst und die Lösung nach Abkühlung und teilweiser Krystallisation mit dem gleichen Volumen Äthylalkohol versetzt.

Da es für die kinetischen Untersuchungen wichtig ist, die Chloride möglichst rein zu haben, wurden die verwendeten Ausgangsmaterialien sorgfältig gereinigt, desgleichen die fertigen Chloride. Ausbeuteziffern werden nur angegeben wo sie von Interesse sein können. Dichte und Brechungsindex der flüssigen Chloride wurden bestimmt und finden sich in Tabelle 1. Angegebene Schmelzpunkte sind korrigiert. Nur *n-Hexan-* und *Piperidin-N-sulfochlorid* sind neu dargestellt.

Methansulfochlorid; durch Chlorierung von Methyl-iso-thioharnstoff nach JOHNSON und SPRAGUE (1936), zweimal im Vakuum destilliert und ein weiteres Mal vor Bestimmung von Dichte und Refraktion. Kp_{28}: 70°.

Äthansulfochlorid in 70 % Ausbeute aus Natriumäthansulfo-

nat und Phosphorpentachlorid in Chloroform, zweimal vakuumdestilliert, Kp_{55}: 96,5—97°.

Propan-α-sulfochlorid; 27 g (0,22 Mol) Propylbromid, 35 g (0,26 Mol) Ammoniumsulfit, 30 ml Wasser und 30 ml Methanol wurden unter Rührung und Rückfluss 16 Stunden gekocht. Nach Verdünnung mit 50 ml Wasser wurden Alkohol und ca. ein g nicht umgewandeltes Bromid abdestilliert. Nach Verdünnung mit Wasser wurden 85 g kryst. Baryt zugesetzt. Eine kleinere Menge Bariumsulfit (und -sulfat) wurde abfiltriert, das Ammoniak durch Kochen und hierauf der Überschuss an Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, Kochen und Filtrieren entfernt. Nach Einengen und Abkühlen erhielt man 15 g Bariumsulfonat, aus der aufgearbeiteten Mutterlauge weitere 12,5 g. Ausbeute 63 %. Das Bariumsalz krystallisiert in rhomboedrischen Tafeln mit einem Kantenwinkel 84°, die Auslöschungsrichtung halbiert diesen Winkel.

Wassergehaltsbestimmung: 0,4862 g verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° 0,0219 g. — $BaC_6H_{14}S_2O_6 \cdot H_2O$: 401,66. H_2O gef. 4,50, ber. 4,49.

Das Sulfochlorid wurde dargestellt durch vorsichtiges Erwärmen eines Gemisches aus 7,99 g bei 130° getrockneten Bariumsalzes mit 9,40 g Phosphorpentachlorid, beide gut gepulvert. Nach Eintritt der Reaktion wurde das abgekühlte Gemisch mit 50 g kleingeschlagenem Eis ausgerührt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser nach Trocknung mit Chlorcalcium abdestilliert. 4,0 g wurden erhalten (Ausbeute 67 %) und nochmals destilliert. Kp_{20}: 84—85°.

Propan-β-sulfochlorid. Darstellung analog wie vorher: 36,7 g Isopropylbromid (0,30 Mol), 50 g Ammoniumsulfit (0,37 Mol), 35 ml Wasser und 30 ml Methanol. Reaktionszeit 10 Stunden. Bei Behandlung mit 120 g Baryt fiel eine grosse Menge Bariumsulfat aus. Im ganzen wurden nach Umkrystallisation aus Wasser + Alkohol 6,7 g (11 %) erhalten. Das Salz krystallisiert in rhomboederförmigen Tafeln, deren Auslöschungsrichtung den kleineren Winkel, von 67°, halbiert, oder in flachen Prismen mir schiefer Auslöschung. Es enthält 1 Mol Krystallwasser und zeigt die Eigentümlichkeit, sich nicht nur entwässern zu lassen, sondern auch im Sauerstoffstrom ohne Änderung der äusseren

Krystallgestalt vollständig zu Bariumsulfat zu verbrennen. Dieses Bariumsulfat ist nachweislich doppelbrechend und durchscheinend.

Analyse: 88,82 mg Subst. gaben 51,62 mg $BaSO_4$. 54,84 mg Subst. gaben 19,87 mg H_2O und 36,14 mg CO_2. — 172,2 mg Subst. verloren 8,0 mg bei Erwärmen auf 140°.

$BaC_6H_{14}S_2O_6 \cdot H_2O$: 401,66. Gef. 34,20 % Ba. 4,05 % H, 17,97 % C, 4,65 % H_2O.
Ber. 34,20 4,02 17,94 4,49

Das Sulfochlorid wurde analog dem vorhergehenden aus 5,59 g getrocknetem Bariumsalz und 6 4 g Phosphorpentachlorid gewonnen. Nach der ersten Vakuumdestillation fielen 1,55 g an (Ausbeute 37 %), die nochmals destilliert wurden Kp_{20}: 78°.

Butan-α-sulfochlorid, Das Bariumsalz der Sulfonsäure wurde analog dem vorhergehenden aus 31,7 g Butylbromid (0,231 Mol), 39 g Ammoniumsulfit (0,29 Mol), 35 ml Wasser und 30 ml Methylalkohol dargestellt. Reaktionszeit 9 Stunden. Nach Behandlung mit 96 g Baryt u.s.w. wurden aus Wasser + Alkohol und aufgearbeiteter Mutterlauge 42 g Bariumsalz erhalten (Ausbeute 87 %).

Dieses Salz krystallisiert ebenso wie die beiden vorgenannten in meistens rhombischen Tafeln mit einem spitzen Winkel von 83°, der durch die Auslöschungsrichtung halbiert wird.

Analyse: 57,45, 41,45 mg Salz gaben 31,28, 22,58 mg $BaSO_4 \cdot$ 0,3970 g verloren bei 125° 0,0168 g.

$BaC_8H_{18}S_2O_6 \cdot H_2O$: 429,71. Gef. 32,04, 32,05 % Ba, 4,23 % H_2O.
Ber. 31,97 4,33

Aus dem getrockneten Bariumsalz erhielt man mit Phosphorpentachlorid in 10 % Überschuss das Sulfochlorid mit 70 % Ausbeute. Dieses wurde einmal umdestilliert, Kp_{11}: 83°.

Isobutan-α-sulfochlorid. Das Bariumsalz der Säure wurde analog den vorerwähnten aus 61,1 g Isobutylbromid (0,456 Mol), 93 g Ammoniumsulfit (0,69 Mol), 45 ml Wasser und 40 ml Äthylalkohol dargestellt. Reaktionszeit etwa 20 Stunden. Äthylalkohol dürfte weniger geeignet sein; er bildet eine eigene Schicht, so dass während des Hauptteiles der Reaktion drei flüssige Phasen vorhanden waren. Nach Verdünnen mit Wasser und Destillieren wurden 38 g Bromid (0,278 Mol) zurückgewonnen. Zum Rest

wurden 153 g kryst. Baryt, in Wasser gelöst, gefügt, ausgefälltes Sulfit und Sulfat abfiltriert, das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat zwecks Entfernung der Ammoniakmenge lange auf dem Wasserbade eingedunstet und der Barytüberschuss mit Kohlensäure weggenommen.

Da Sulfonat und gebildetes Bariumbromid ähnliche Löslichkeitsverhältnisse haben, wurde das Salz mittels Schwefelsäure zum grösseren Teile in freie Säuren übergeführt und die Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad abgetrieben. Nach abermaliger Überführung in das Bariumsalz wurde dieses in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 18,6 g (55 % auf verbrauchtes Bromid) Rohprodukt, welches zweimal umkrystallisiert wurde. Zum Unterschied von den übrigen krystallisiert es wasserfrei.

Analyse: 40,92 mg Salz gaben 23,26 mg $BaSO_4$.
$BaC_8H_{18}S_2O_6$: 411,70. Gef. 33,45, ber. 33,37 % Ba.

Das Sulfochlorid wurde aus dem Bariumsalze mit 10 % Überschuss an Phosphorpentachlorid dargestellt, das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade gehalten. Ausbeute nach der ersten Destillation 78 %. Umdestilliert. Kp_{10}: 77°.

Butan-β-sulfochlorid, sek. Butylsulfochlorid. Das Kaliumsalz der Sulfonsäure (9,7 g), erhalten aus sek. Butyljodid und Kaliumsulfit, wurde mit Phosphorpentachlorid in 10 % Überschuss umgesetzt. Unmittelbar nach der Mischung setzte kräftige Reaktion ein, nach Abkühlen wurde mit Eiswasser behandelt u. s. w. Nach Destillation wurden 3,0 g erhalten (Ausbeute 35 %). Beim Aufbewahren nahm das Chlorid eine erst rote, dann braune Farbe an, erst nach weiteren drei Destillationen, Kp_{13}: 84°, wurde ein Produkt erhalten, das sich nicht verfärbte. Bei den Hydrolyseversuchen erwies sich das Chlorid nicht als völlig rein. Es enthielt 2,5 % einer Verunreinigung, welche etwa 10 mal so schnell hydrolysiert wurde als die Hauptmenge. Wegen der relativ grossen Hydrolysegeschwindigkeit der Verunreinigung konnte das Präparat für die Hydrolyseuntersuchung verwendet werden.

Trimetylmethansulfochlorid, tert. Butylsulfochlorid war mit den gewöhnlichen Methoden nicht zu erhalten. Umsetzung zwischen Phosphorpentachlorid und freier Säure oder deren Kalium-

salz lieferte trotz milder Bedingungen (Chloroform- oder Benzollösung) nur einige cg eines Öls. Ebenso gering waren die Ausbeuten bei Versuchen zur Chlorierung des tert. Butylmerkaptans oder des entsprechenden Isothioharnstoffs in wässriger Suspension (vgl. SPRAGUE und JOHNSON 1937).

Hexan-α-sulfochlorid. 10,8 g Thiocarbamid wurden in 100 ml warmem 95 % Alkohol gelöst, sodann die äquivalente Menge, 23,5 g, Hexylbromid zugegeben und das Gemisch unter Rückfluss 24 Stunden (vielleicht unnötig lange) gekocht, worauf die Reaktion vollständig war. Das Produkt wurde auf dem Wasserbad zu einem dicken Syrup eingedunstet, der rasch vollkommen krystallisierte. Zu dem in 10 ml warmem Aceton gelösten Rohprodukt wurde warmes Toluol bis zu eben eintretender Trübung gefügt (20 g). Eine kleine Menge wurde abgekühlt und krystallisierte, worauf sie allmählich unter Abkühlung mit der warmen Hauptmenge der Lösung versetzt wurde. (Bei direkter Abkühlung fällt leicht Öl aus). Nach Absaugen wurden 19,80 g erhalten und aus der Mutterlauge durch Zusatz von Toluol und Kühlung weitere 7,94 g. Ausbeute 81 %. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Aceton + Toluol wurde das Hexyl-thio-harnstoffhydrobromid in Wasser gelöst, mit Silbernitrat in kleinem Überschuss versetzt, das Bromsilber abfiltriert und der Silberüberschuss durch Salzsäure gefällt, worauf die wässrige Lösung nach JOHNSON und SPRAGUE (1936) chloriert wurde. Das erhaltene Chlorid wurde dreimal destilliert. Kp_{11}: 114°.

Quantitative Hydrolyse; 0,0914 g wurden allmählich in Wasser gelöst, und nach vollständiger Hydrolyse 9,38 ml 0,1044-n Lauge verbraucht. Gefundenes Molargewicht 186,7, ber. 184,7.

Chlormethansulfochlorid wurde durch Chlorieren von Trithian in wässriger Suspension nach KOSSZOWA (1935) dargestellt. (Ein besseres Verfahren dürfte Chlorierung in wasserhaltiger Essigsäure sein, LEE und DOUGHERTY 1940). In dieser Weise wurde ein schwer zu reinigendes Chlorid erhalten, welches nach JOHNSON und DOUGLAS (1941) sowohl höher wie niedriger siedende Verunreinigungen enthält. Trotz wiederholten Umdestillierens trat bei der kinetischen Untersuchung ein störender Gang der Hydrolysegeschwindigkeit auf. Ein vermutlich reines Produkt

wurde durch Hydrolysieren des einmal destillierten Chlorids (10 g) mit kleinem Überschuss von Natronlauge erhalten. Nach Einengen auf 20 ml wurde mit 25 ml Alkohol versetzt und warm filtriert. Das eingetrocknete Filtrat (12 g) wurde mit 150 ml warmem 95 % Alkohol extrahiert und aus der filtrierten Lösung bei Abkühlung ein ziemlich reines Salz erhalten, welches zweimal aus 60 ml Alkohol umkrystallisiert wurde. Erhalten 5,6 g Natriumsalz.

4,93 g bei 190° getrocknetes Salz wurden mit 7,7 g (15 % Überschuss) gepulvertem Phosphorpentachlorid gemischt. Die Reaktion setzte erst nach vorsichtigem Erwärmen ein. Nach der üblichen Behandlung fielen bei Destillation 3,9 g Chlorid an, Ausbeute 81 %. Nach zwei weiteren Destillationen blieben 1,8 g Chlorid übrig, Kp_{10}: 64°, d_4^{20} = 1,6582 und n_D^{20} = 1,4848. Dieses Chlorid weicht recht merklich von dem von JOHNSON und DOUGLAS ab, dessen entsprechende Werte 1,6672 und 1,4868 sind, desgleichen von meinem nur durch Destillation gereinigten (1,596 und 1,4888).

0,1144 g verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 14,70 ml 0,1044-n Lauge Molargewicht gef. 149,1, ber. 149,10.

α-Chloräthan-α-sulfochlorid, durch Chlorierung von Tri-thioacetaldehyd nach MÜLLER und RAUDENBUSCH (1931). Wurde zu den kinetischen Versuchen nach drei Destillationen verwendet, Dichte und Brechungsindex nach einer vierten. Kp_{10}: 68—69°.

β-Chloräthan-α-sufochlorid ist von JAMES (1882) dargestellt worden, der die Sulfonsäure durch Oxydation von β-Chloräthylrhodanid erhielt. Dieses seinerseits gewinnt man zweckmässig aus Äthylenchlorobromid. Da diese Methode langwierig und unbequem ist und da ferner Gefahr besteht ein bromhaltiges Präparat zu erhalten, wurde die Darstellung von β-Chloräthan-sulfonsäure direkt aus Äthylenchlorid und Natriumsulfit analog der in *Organic Synthesis* (*X*, 96) angegebenen Methode für β-Bromäthansulfochlorid versucht. Trotz verdoppelter Reaktionszeit war die Ausbeute schlecht, 13 %. Das erhaltene, aus 95 % Alkohol umkrystallisierte Natriumsalz wurde in Chloroform mit Phosphorpentachlorid umgesetzt. Ausbeute 3.3 g, 49 %. Zweimal umdestilliert, Kp_{10}: 82°.

Analyse: 0,1108 g verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 14,10 ml 0,1044-n Lauge. Gef. Molargewicht 150,5, ber. 163,3: pro Mol ergaben sich 2,17 Äqu. Säure, was auf Abspaltung auch des β-Cloratoms hinweist. (Ein Versuch mit β-*Brom*äthansulfochlorid gab 2,18 Äqu./Mol). 15,27 mg Subst. 9,267—0,013 ml 0,02-n $Hg(NO_3)_2$, (Grote-Krekeler). Cl: gefunden 42,98, ber. 42,50 %.

Benzolsulfochlorid, dargestellt aus Benzol (thiophenfrei, krystallisierbar) und Chlorsulfonsäure gemäss *Organic Synthesis* (Coll. Vol. *I*, 78), zweimal destilliert für die kinetischen Messungen und ein weiteres Mal vor Bestimmung von Brechungsindex und Dichte, Kp_{11}: 112,5°.

p-Toluolsulfochlorid, Handelspräparat in Aceton gelöst, mit Wasser gefällt, danach zweimal aus Benzin umkrystallisiert. F: 67,5—68°.

o-Nitro-benzolsulfochlorid, nach *Organic Synthesis* (*XV*, 55), zweimal aus Eisessig mit Wasser gefällt, danach abwechselnd dreimal aus Kohlenstofftetrachlorid und dreimal aus frisch destilliertem Äther umkrystallisiert. F: 66,5—67°. Farbe hellgelb.

m-Nitro-benzolsulfochlorid, aus Kaliumsalz der Sulfonsäure und Phosphorpentachlorid mit etwas Chloroform, zweimal aus Benzin + Äther und einmal aus Benzin umkrystallisiert, F: 62,4°, fast ganz farblos.

p-Nitro-benzolsulfochlorid. Darstellung analog der des o-Derivates. Umfällung aus Eisessig ist nicht ratsam; es wurde dabei eine in Wasser und Äther schwer lösliche Substanz erhalten, was die Ausbeute sehr beträchtlich verminderte. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Äther und Kohlenstofftetrachlorid (abwechselnd) wurden schwach gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 76,5—77,5° erhalten.

Phenylmethansulfochlorid, Benzylsulfochlorid, durch Chlorierung von Benzyl-iso-thioharnstoff nach Johnson und Sprague (1936). Zweimal aus Benzol umkrystallisiert. F: 91,8—92,6°.

p-Nitro-benzylsulfochlorid. Durch Nitrierung von Benzylchlorid nach Alway (1902) wurde p-Nitrobenzylchlorid erhalten, dieses dreimal aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf nach Sprague und Johnson (1937) in p-Nitrobenzylsulfochlorid übergeführt. Dreimal aus Benzol umkrystallisiert. F: 91,7—92,4°.

0,1333 g Subst., in 40 % Aceton gelöst, verbrauchten 10,78 ml 0,1044-n Lauge. Molargew. gef. 236,9, ber. 235,63.

Dimethylamin-N-sulfochlorid, aus Dimethylaminhydrochlorid und Sulfurylchlorid nach BEHREND (1884). (Besser verwendet man freies Amin und das Sulfurylchlorid im Überschuss, BINKLEY u. DEGERING 1939). Kp_{12}: 71°.

Piperidin-N-sulfochlorid. Analog dem vorstehenden; 38 g Piperidinhydrochlorid und 50 ml Sulfurylchlorid wurden unter Rückfluss erwärmt. Im Laufe zweier Stunden wurden sodann weitere 90 ml Sulfurylchlorid zugegeben und nach nochmaliger zweistündiger Erwärmung das dunkel gewordene Reaktionsprodukt mit Eiswasser ausgerührt. Das Chlorid wurde in Äther aufgenommen, der nach Waschen mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach zweimaliger Destillation unter 3 mm Hg wurden 5,7 g vom Kp 101° erhalten. Ausbeute 10 %. Da früheren Versuchen zufolge unter 10 mm (Kp 122°) Zerfall eintrat, wurde eine dritte Destillation unter 0,2 mm vorgenommen: Kp 65—68°. Badtemperatur 80°.

Quantitative Hydrolyse: 0,0620 g Subst. verbrauchten nach vollständiger Hydrolyse 6,43 ml 0,1044-n Lauge. Molargew. gef. 184,7, ber. 183,6.

Methylschwefelsäurechlorid, CH_3OSO_2Cl. Nach FRÈREJACQUE (1930) aus Dimethylsulfat und Chlorsulfonsäure, die in äquivalenten Mengen 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt wurden, worauf eine Fraktion Kp_{20}: 40—65° abdestilliert wurde. Nach weiteren 4 Destillationen mit einer kurzen Widmerkolonne wurde ein konstant siedendes Chlorid Kp_{20}: 41° erhalten.

Bei Auflösen in Wasser zerfällt das Chlorid mit messbarer Geschwindigkeit in Schwefelsäure (nachgewiesen mit Bariumchlorid) und Salzsäure:

$$CH_3O \cdot SO_2Cl + 2H_2O = CH_3OH + H_2SO_4 + HCl.$$

Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ.

0,0980, 0,0585 g Subst., in Wasser gelöst, verbrauchten 21,23, 12,70 ml 0,1044-n Lauge. Molargewicht ber. 130,55, Äquivalentgewicht gef. 44,22, 44,12; pro Mol ergeben sich 2,96 Äqu. Säure.

Die Ergebnisse der Bestimmung von Dichte (Pyknometervolumen 0,45 ml, formale Genauigkeit etwa eine Einheit der letzten Dezimale) und Brechungsindex (Abbesches Refraktometer), beide bei 20,00° vorgenommen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Von der für RSO_2Cl gefundenen Molarrefraktion wurde der Betrag für die Gruppe R abgezogen und der Rest, die Refraktion der Atomgruppe $-SO_2Cl$, in der letzten Kolumne angeführt. Zur Berechnung dienten EISENLOHRS (1910) Werte. Als Mittelwert der fettgedruckten Zahlen ergab sich der Wert 15 36. Von diesem ausgehend erhält man die Refraktion von N zu 1,97 in Dimethylamin-N-sulfochlorid und 2,16 im Piperidinderivate. Ein solches

Tab. 1.

R	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D	AR_D
CH_3-	1,4755	1,4518	20.936	15,22
C_2H_5-	1,3578	1,4531	25,600	15,26
n-C_3H_7-	1,2746	1,4536	30,274	**15,32**
iso-C_3H_7-	1,2759	1,4547	30,306	**15,35**
n-C_4H_9-	1,2171	1,4554	34,931	**15,36**
iso-C_4H_9-	1,2114	1,4535	34,981	**15,41**
n-C_6H_{13}-	1,1403	1,4578	44,175	**15,37**
$ClCH_2$-	1,6582	1,4848	25,746	15,16
CH_3CHCl-	1,5092	1,4780	30,578	**15,38**
$ClCH_2CH_2$-	1,5565	1,4926	30,419	15,22
C_6H_5-	1,3782	1,5518	40,936	15,73
$(CH_3)_2N$-	1,3472	1,4522	28,766	—
$C_5H_{10}N$-	1,3152	1,4934	40,611	—
CH_3O-	1,4830	1,4128	21,942	—

Anwachsen mit steigender Atomzahl findet sich auch unter den übrigen Chloriden. STRECKER und SPITALER (1926) bestimmten die Refraktion für $-O-SO_2-$ zu 9 81 und für $-SO_2-$ zu 8,61, beide giltig für Bindung an C (vgl. $-SO_2-$: 8,59, COURTOT 1936). Setzt man den Wert für Cl mit 6,34 an (EISENLOHRS Wert für Karbonsäurechloride), so berechnet man für das Chlorid der Methylschwefelsäure als Molarrefraktion 21 87 gegenüber 21,94 gef.

Ausser der inkonstanten Refraktion der CH_2-Gruppe sei als erwähnenswert die Kleinheit der Werte für N hervorgehoben (vgl. 2,32 in primären und 2,84 in tertiären Aminen), sowie die geringe bei Benzolsulfochlorid auftretende Exaltation.

Hinsichtlich der Dichtewerte sei bemerkt, dass die daraus berechneten Molarvolumina auf keine Assoziation hinweisen (s. KREMANN 1937).

KAPITEL III.

Versuchsmethodik.

Alle Geschwindigkeitskonstanten wurden aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet. Die meisten Versuchsreihen sind aus später zu erörternden Gründen an kleinen Konzentrationen Sulfochlorid ($\leq$ 0,003-m) in Gegenwart bedeutend grösserer Mengen Salzsäure (0,01-n) vorgenommen worden. Diese Versuchsbedingungen machen hohe Präzision der Widerstandsmessungen wünschenswert und verschärfen die Forderung guter Temperaturkonstanz des Thermostaten. In beiderlei Hinsicht wurden durch einige einfache Anordnungen beträchtliche Verbesserungen erzielt.

Der 25 Liter Petroleum enthaltende Thermostat wurde teils durch dauernd eingeschaltetes Heizgewebe unter seinem Boden, teils durch einen in das Petroleum versenkten Chromnickeldraht geheizt, der eine durch Kontaktthermometer mit Schraubeneinstellung gesteuerte Leistung von 25 Watt zuführte. Um die Kugel dieses Thermometers war ein Widerstandsdraht von 7 Ohm gewunden, durch welchen bei Einschalten der veränderlichen Heizung ein Strom von 0,1 Amp. geschickt wurde. Die passende Stromstärke muss ausprobiert werden und hängt u. a. von der Rührung ab. Fig. 1 zeigt das Schaltschema. Diese Einrichtung wirkt der Trägheit des Thermometers entgegen und verkürzt die Erwärmungszeit beträchtlich; die Temperaturschwankungen erreichten nur 0,001°, ohne diese Zusatzerwärmung des Regulators betrug das Intervall 0,015°. Eine Unbequemlichkeit besteht darin, dass die einige Milligrade unter der des Kontaktthermometers liegende Temperatur des Thermostaten ein wenig mit dessen Wärmebedarf wechseln kann, d. h. mit der Zimmertemperatur, weshalb diese innerhalb etwa 1 Grad konstant sein muss. Zur

Winterzeit wurde die Zimmertemperatur ganz einfach durch einen gegen den Heizkörper des Raumes gerichteten Luftstrom konstant gehalten, der von einem Thermoregulator gesteuert wurde. Im Sommer dagegen wurde die konstante Erwärmung nach der herrschenden Zimmertemperatur eingestellt.

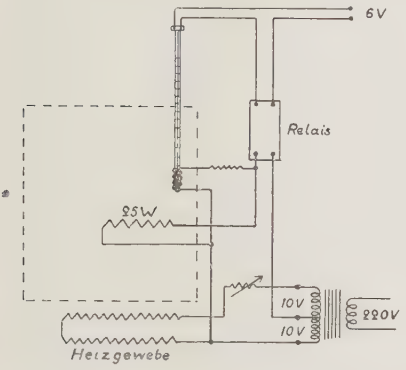


Fig. 1.

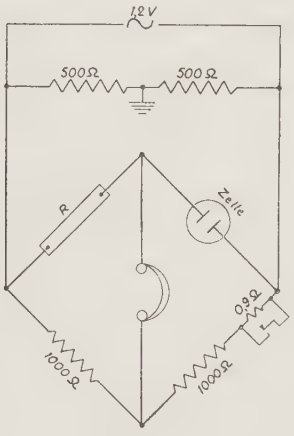


Fig. 2.

Die Versuche bei 15° wurden unter Kühlung des Thermostaten mit Leitungswasser ausgeführt. Um diese Kühlung hinreichend konstant für den etwas empfindlichen Regulator zu machen, erwies es sich als nötig, das Kühlwasser mittels eines Hilfsthermostaten auf 14° und mit Hilfe einer Überlaufanordnung die Strömungsgeschwindigkeit konstant zu halten.

Die im Prinzip gemäss Jones und Josephs (1928) geschaltete Messbrücke ist in Fig. 2 wiedergegeben. Als Stromquelle diente ein Mikrophonsummer von 1000 Perioden; die auf 1,2 Volt gehaltene Spannung über die Messbrücke verursachte — ausgeführten Versuchen zufolge — eine eben merkliche aber keine störende Erwärmung der Messzelle. Als Vergleichswiderstand wurde ein kalibrierter Kurbelrheostat benutzt, zu welchem parallel ein nur ausnahmsweise angewendeter Kondensator von 0-4000 cm lag. Bei Geschwindigkeitsmessungen wurde der Vergleichswiderstand fest eingestellt und die Zeit des Tonminimums auf 0,01 Minute an einer Stoppuhr abgelesen. Ändert sich der Widerstand langsam, so wird die Zeitablesung unscharf und zudem

unzuverlässig, da man nicht sicher ist, den verschwindenden Ton vor dem Minimum und den zunehmenden nachher mit gleicher Lautstärke zu empfinden. Um dem abzuhelfen, wurde in Serie mit dem einen 1000-Ohm-Widerstand ein Widerstand von 0,9 Ohm gelegt, welcher mittels eines Quecksilber-Kupfer-Kontaktschlüssels kurzgeschlossen werden konnte. Bei Niederdrücken dieses Schlüssels erfolgte (bei richtigem Vergleichswiderstand) augenblicklicher Übergang von einer Seite des Tonminimums zur anderen. Die Ablesung geschah für den Zeitpunkt, wo die Lautstärke sich bei Niederdrücken des Schlüssels nicht änderte. Dadurch wurde die Ablesung wenigstens fünfmal so genau wie bei dem gewöhnlichen Verfahren mit Tonminimum. Ein weiterer Vorteil ist, dass auch flache Minima abgelesen werden können, sowie dass die Ablesung weniger anstrengt. In günstigen Fällen erreichte die Genauigkeit 0,001 %. Wesentlich ist es indessen, dem kurz zu schliessenden Zusatzwiderstande einen passenden Wert zu geben, damit die Lautstärke bei der Lautgleichheit das Hörbarkeitsminimum nur unerheblich überschreitet.

Für Versuche in Wasser und verdünntem Aceton kamen vier Gefässe von der Form eines 65 mm langen Rohrs zur Anwendung, vom inneren Durchmesser 3 bis 7 mm, an den beiden aufgebogenen Enden mit die Elektroden enthaltenden tubulierten Erweiterungen versehen. Zellkonstante und Inhalt hatten die Werte 125,95 (10 ml), 39,43 (10 ml), 32,10 (10 ml) und 20,01 (19 ml). Diese Gefässe waren schwach platiniert, ferner lag der Hauptteil des Widerstandes, 6000 bis 10000 Ohm, im Verbindungsrohr zwischen den Elektroden und eventuelle Elektrodenvorgänge können nur insoweit stören, als Diffusion in dieses Rohr erfolgt. Merkliche Störungen dieser Art konnten auch nicht konstatiert werden. Für Lösungen mit 40 bis 90 % Aceton diente ein in der Mitte tubuliertes Rohr von 10 mm Durchmesser, in dessen Enden sich die (leider stark platinierten) Elektroden im gegenseitigen Abstande 35 mm befanden. Verdacht auf kleine Störungen infolge von Elektrodenvorgängen besteht. Zellkonstante 3,28 (5 ml). Widerstand 1500 bis 4000 Ohm. Bei noch höherer Acetonkonzentration wurde ein flaschenförmiges Gefäss mit blanken Elektroden von 13×24 mm in 8 mm Abstand verwendet. Zellkonstante 0,148 (18 ml). Widerstand 600 bis 2000 Ohm.

Bereitung der Lösungen. Die flüssigen Chloride wurden in einer kleinen Wägepipette abgewogen, die festen direkt in dem Erlenmeyerkolben, in welchem die Lösungen bereitet wurden — mit vorher temperiertem Lösungsmittel, gewöhnlich 100 ml bei Versuchen in wässriger Lösung, 25 bis 50 ml in Acetonlösungen. Die schwerer löslichen Chloride wurden einige Minuten mit dem Lösungsmittel geschüttelt und die Lösung darauf durch ein Faltenfilter filtriert. Einige Chloride waren sehr schwer löslich, selbst in verdünntem Aceton, und beim Filtrieren dieser Lösungen dürfte ein wenn auch unbeträchtlicher Acetonverlust erfolgt sein. Bei Hydrolyseversuchen oberhalb Zimmertemperatur können auch gelöste Gase allmählich im Leitfähigkeitsgefässe freiwerden, besonders tritt dies ein in frisch bereiteten Aceton-Wasser-gemischen. Diese Komplikation wurde entweder durch mehrtägiges Aufbewahren des Lösungsmittels im Thermostaten oder durch kurzes Evakuieren unmittelbar vor Einführung in die Messzelle ausgeschaltet. Um dabei Acetonverlust zu vermeiden wurde so evakuiert, dass der Kolben mit der Lösung mit einem vorher ausgepumpten Kolben von 50 ml in Verbindung gesetzt wurde.

Die Messzelle wurde, nach einer grösseren Anzahl Vorspülungen mit der fertig bereiteten Lösung, ganz aufgefüllt und vollkommen in den Thermostaten untergetaucht. Die erste geltende Ablesung wurde nach vier Minuten gemacht, da dann gemäss ausgeführten Versuchen die Temperierung vollständig war.

Die Versuche mit wässriger Lösung wurden hauptsächlich in 0,0100-n Salzsäure sowie in 0,400-molarer Lösung einiger Salze angestellt; Gemische mit Dioxan und Aceton wurden in Messkolben nach Gewicht so hergestellt, dass sie bezüglich Salzsäure 0,0100-n waren. Zusammensetzung und wichtigste Eigenschaften dieser Gemische sind aus Tabelle 2 zu ersehen. »Aceton aus der Bisulfitverbindung» von Schering-Kahlbaum kam ohne weitere Reinigung zur Anwendung. Der Wassergehalt, nach LANNUNG (1932) bestimmt, betrug in dem Teile, welcher zur Bereitung der 90 %-Lösung diente, 0,56 % und in einem anderen, aus dem alle höher konzentrierten hergestellt wurden, 0,68 %. Bei den übrigen Lösungen wurde mit 0,6 % gerechnet. Bei Dioxan wurde die Handelsware durch Trocknen mit Kalk, fraktionierte Destilla-

Tab. 2.

Gew.-% Aceton	d_4^{20}	Wasser Mol/l	D bei 25°
0	0,9983	55,4	78,48
7,98	0,9878	50,5	74,35
20,22	0,9716	43,1	67,48
42,34	0,9353	30,0	54,26
61,50	0,8949	19,16	42,52
76,24	0,8584	11,34	33,68
85,00	0,8345	6,99	28,78
89,73	0,8213	4,68	26,23
94,37	0,8076	2,51	23,75
96,80	0,8001	1,401	22,44
98,05	0,7965	0,848	21,77
Dioxan			
25,31	1,0233	42,4	56,07

tion, sechsstündiges Kochen mit Natrium und neuerliche fraktionierte Destillation gereinigt. Die Tabellenangaben über Dichte und Wasserkonzentration (bei 20°) stammen von YOUNG (1933) (Aceton) und von HERZ und LORENTZ (1929) (Dioxan). Die Werte der Dielektrizitätskonstanten gelten für salzsäurefreie Lösung gleichen Prozentgehaltes bei 25° und sind entnommen von ALBRIGHT (1937) (Aceton) und ÅKERLÖF und SHORT (1936) (Dioxan).

KAPITEL IV.

Numerische Behandlung.

Das elektrische Leitungsvermögen von Lösungen ist schon lange bei kinetischen Messungen zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes verwendet worden. An Genauigkeit ist es den meisten anderen Methoden überlegen. Einfache Formeln für die zahlenmässige Behandlung erhält man jedoch nur unter der Voraussetzung, dass das Äquivalentleitvermögen der in der Lösung vorhandenen Ionen als konstant betrachtet werden darf. Diese Voraussetzung ist nun leider in vielen veröffentlichten Abhandlungen nur näherungsweise erfüllt und trifft, sofern man höhere Ansprüche an die Genauigkeit stellt, nur bei sehr geringfügigen Konzentrationsänderungen zu. Zwecks rein empirischer Feststellung dieser Fehlerquelle bei grösseren Konzentrationsänderungen wurden einige Versuche vorgenommen.

Bei der Hydrolyse entstehen, in scheinbar monomolekularer Reaktion, Salzsäure und Schwefelsäure. Jene ist vollständig, diese nahezu vollständig dissoziiert. Unter Voraussetzung der Konstanz von Dissoziationsgrad wie auch Äquivalentleitfähigkeit erhält man bei Verwendung gebräuchlicher Bezeichnungen (Zeit in Minuten), $\varkappa_\infty$ = Endwert des spezif. Leitvermögens, $l = \varkappa_\infty - \varkappa$:

$$\frac{d\varkappa}{dt} = k \cdot (\varkappa_\infty - \varkappa); \qquad ln\, l = const - k \cdot t, \qquad (1\,a \text{ und } 1\,b)$$

$$log\, l = const - k^* \cdot t. \qquad (1\,c)$$

Der nach völligem Ablauf der Reaktion erhaltene Endwert $\varkappa_\infty$ ist mehr als die anderen Werte mit den Fehlern belastet, welche durch Angriff des Glases sowie Adsorption an den Elektroden und dort stattfindende Nebenreaktionen ver-

ursacht werden. Zweckmässiger ermittelt man deshalb diesen Wert durch Extrapolation, nachdem die Reaktion bis 97—99 % vorgeschritten ist. Bei besonders rasch verlaufenden Versuchsreihen kann der gefundene Endwert zur Kontrolle dienen. Bezeichnen $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die spezif. Leitfähigkeiten zu den Zeiten t_1 und t_2, so folgt aus (1c)

$$\frac{\varkappa_\infty - \varkappa_1}{\varkappa_\infty - \varkappa_2} = 10^{k^*(t_2 - t_1)}$$

Setzt man die rechte Seite gleich f, so wird

$$\varkappa_\infty = \frac{f \cdot \varkappa_2 - \varkappa_1}{f - 1}. \qquad (2)$$

Man berechnet f aus einem Näherungswerte für k^* und sodann $\varkappa_\infty$ nach (2), aus diesem erhält man einen besseren Näherungswert für k^*. Das Verfahren konvergiert rasch; bei der letzten Schätzung von $\varkappa_\infty$ sollen zwecks Eliminierung zufälliger Fehler mehrere Punktpaare verwendet werden.

Zur Kontrolle kann bei nicht einwandfreien Versuchsreihen sowie auch für vorläufige Bestimmung von k^* der folgende leicht abzuleitende, von der Extrapolation unabhängige Ausdruck Anwendung finden

$$k^* = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{\varkappa_3 - \varkappa_2}, \qquad (3)$$

welcher gilt, wenn t_1, t_2 und t_3 äquidistante Zeitpunkte sind.

Die definitive Bestimmung von k^* wird zweckmässig graphisch vorgenommen. Die Genauigkeit der Versuchswerte ist so gross, dass man bei Aufzeichnung von $\log l$ gegen t gemäss (1c) eine fallende gerade Linie ohne merkliche Abweichungen erhält. Um zufällige und systematische Fehler deutlich hervortreten zu lassen, multipliziert man eine vorläufige Konstante k^*_1 mit der Zeit t (gezählt von einem willkürlichen Ausgangspunkte an) und addiert das Produkt zu $\log l$; diese Summe wird dann als Ordinate gegen die Zeit als Abscisse aufgetragen. Dadurch kommt eine kräftige Vergrösserung der Ordinatenachse zustande und Abweichungen werden deutlich erkennbar. Falls $\Delta = k^* - k^*_1$, wird

$$-\Delta \cdot t = -k^* \cdot t + k^*_1 \cdot t = const + \log l + k^*_1 \cdot t. \qquad (4)$$

Diejenige Gerade, welche sich den Punkten am besten anschliesst, gibt A, und man erhält ferner eine gute Schätzung der Unsicherheit. Das Verfahren wird durch unten angeführte Serien illustriert, Tab. 3—9 und Fig. 3, die ausserdem als Stichproben aus dem für die Veröffentlichung allzu umfangreichen Primärmaterial dienen mögen.

In Tab. 3 ist eine gute Serie, Nr 29, als Beispiel der Hydrolyse in 0,01-n HCl wiedergegeben. Die Geschwindigkeit ist von besonders günstiger Grössenordnung, Halbzeit 38 Min. In der

Tab. 3.

Serie 29. 14,6 mg iso-$C_4H_9 \cdot SO_2Cl$ in 100 ml 0,01-n HCl. Temp. 25,00°. Hergestellt bei $t = 0$, in den Thermostaten gebracht bei $t = 3{,}2$. Zellkonstante 39,43. Extrapoliert mit $k^* = 0{,}00796$.

t Min.	$10^8 \cdot \varkappa$	$10^8 \cdot l$	$0{,}00796 \cdot t + 4 + \log l$	t Min.	$10^8 \cdot \varkappa$	$10^8 \cdot l$	$0{,}00796 \cdot t + 4 + \log l$
10,93	429 444	57 471	0,8465	70,15	467 506	19 409	0,8464
11,39	9 907	57 008	66	71,69	8 059	18 856	61
12,73	431 313	55 602	64	101,30	475 941	10 974	67
13,19	1 783	55 132	64	104,17	6 518	10 397	61
14,14	2 728	54 187	65				
33,54	448 952	37 963	63	t_1	t_2	$10^8 \cdot \varkappa_2$	$10^8 \cdot \varkappa_\infty$
34,26	9 462	37 453	62				
35,77	450 484	36 431	62	70,15	247	486 183	486 941
56,64	462 052	24 863	64	71,69	251	6 200	910
57,83	2 592	24 323	63	101,30	254	6 248	916
				104,17	261	6 308	892
						Mittelwert	486 915

ersten Kolumne steht die Zeit, hier vom Augenblick der Bereitung an gezählt, in der zweiten und dritten das gemessene spezif. Leitvermögen und die daraus berechnete Grösse $l = \varkappa_\infty - \varkappa$, die ein Mass für nicht hydrolysiertes Chlorid ist. Die vierte Kolumne enthält die rechte Seite von Gl. (4), welche in Fig. 3 (ganz oben) gegen die Zeit abgetragen ist. Der letzte Teil der Tabelle umfasst die Punktpaare, welche bei der Extrapolation gemäss Gl (2) mit Hilfe der im Tabellenkopfe angegebenen vorläufigen Geschwindigkeitskonstante benutzt wurden. In der Figur sind eine vollausgezogene Linie für beste Werte von A nach Gl. (4) sowie zwei gestrichelte Linien eingezeichnet, welche den geschätzten extremen Werten k entsprechen. Die Doppelpfeile zeigen die

Verschiebung der Punkte an, die einem Fehler von 0,002 % (± 0,001 %) in $\varkappa$ entspricht.

Bei hoher Salzsäurekonzentration spielt der Ablesefehler eine bedeutend grössere Rolle, wie durch das Beispiel Serie 6 in Tab. 4 und die Figur belegt wird.

Tab. 4.

Serie 6. 94,8 mg $C_2H_5 \cdot SO_2Cl$ in 100 ml 0,4-n HCl. Temp. 25,01°. Hergestellt bei $t = 0$, in den Thermostaten gebracht bei $t = 3{,}1$. Zellkonstante 125,95. Extrapoliert mit $k^* = 0{,}00705$.

t Min.	$10^6 \cdot \varkappa$	$10^6 \cdot l$	$0{,}00705 \cdot t + 3 + \log l$	t Min.	$10^6 \cdot \varkappa$	$10^6 \cdot l$	$0{,}00705 \cdot t + 3 + \log l$
8,22	148 444	4 211	0,6824	106,33	151 791	864	0,6861
9,23	514	4 141	22	107,39	810	845	40
10,24	584	4 071	19	160,95	152 303	352	12
17,04	149 006	3 649	23				
17,96	059	3 596	24	t_1	t_2	$10^6 \cdot \varkappa_2$	$10^6 \cdot \varkappa_\infty$
56,20	150 718	1 937	33				
57,82	773	1 882	22	107,39	239	152 557	152 657
81,44	151 371	1 284	28	82,35	239	557	57
82,35	389	1 266	30	105,35	202	471	55
105,35	773	882	82	56,20	202	471	52
						Mittelwert	152 655

Ein Beispiel für die Hydrolyse der langsam reagierenden Chloride ist die in Tab. 5 wiedergegebene Serie 36. Die Halbzeit

Tab. 5.

Serie 36. 50,6 mg $CH_3CHCl \cdot SO_2Cl$ in 100 ml 0,01-n HCl. Temp. 25,01°. Hergestellt bei $t = 10{,}0$, in den Thermostaten gebracht bei $t = 13{,}5$. Zellkonstante 32,10. Extrapoliert mit $k^* = 0{,}000341$.

t Min.	$10^8 \cdot \varkappa$	$10^7 \cdot l$	$0{,}000341 \cdot t + 3 + \log l$	t Min.	$10^8 \cdot \varkappa$	$10^7 \cdot l$	$0{,}000341 \cdot t + 3 + \log l$
33,59	420 041	23 221	0,3773	3 006,77	629 918	2 233	0,3742
190,52	448 052	20 420	50	3 023,25	630 202	2 205	43
265,49	459 898	19 235	46	3 397,77	635 796	1 645	48
352,98	472 761	17 949	44				
1 085,28	551 377	10 087	38	t_1	t_2	$10^8 \cdot \varkappa_2$	$10^8 \cdot \varkappa_\infty$
1 449,71	576 517	7 573	36				
2 159,19	608 861	4 339	37	3 023,25	4 276,3	614 008	652 250
2 515,05	619 393	3 286	43	2 760,65	4 274,2	643 969	223
2 760,65	625 133	2 712	47	3 397,77	4 150,2	643 194	379
				2 159,19	4 150,2	643 194	290
						Gewählt	652 250

beträgt hier 880 Min. Die Versuchsreihe gehört zu den allerschlechtesten mit wässriger Lösung; die Geschwindigkeitskonstante zeigt einen beträchtlichen Gang von 0,000794 am Anfange

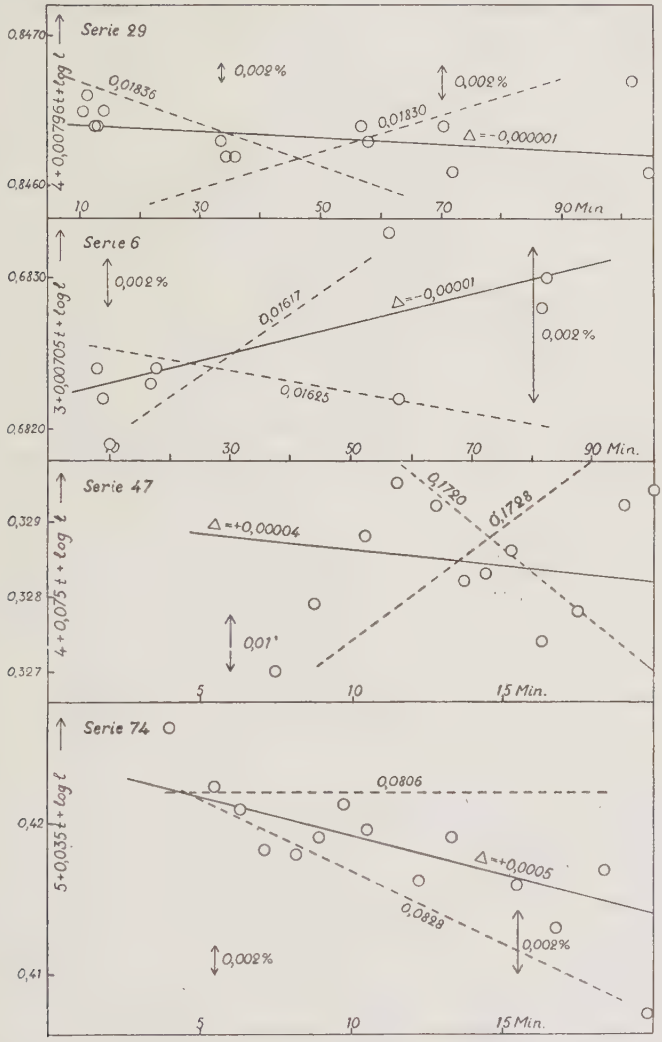


Fig 3

bis 0,000787 bei halber Umsetzung. Dieser dürfte z. T. damit zusammenhängen, dass der Lösung absichtlich eine zu hohe Sulfochloridkonzentration gegeben worden war. In der später folgenden Haupttabelle ist die Konstante mit 0,000786 ± 3 ohne Rücksicht auf den Anfangsteil der Serie angegeben.

Die Ergebnisse in Aceton waren durchweg etwas schlechter als die in Wasser. Eine gute Serie (83) findet sich in Tab. 6, eine schlechte (84) in Tabelle 7. Die erstgenannte zeigt praktisch keinen Gang, in der anderen fällt die Geschwindigkeitskonstante von 0,00474 am Anfang auf 0,00463 bei halben Umsatz. Ein so

Tab. 6.

Serie 83. 10,7 mg p-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ in 50 ml 85 % Aceton Temp. 25,01°. Hergestellt bei $t = -0,1$, in den Thermostaten gebracht bei $t = 3,5$. Zellkonstante 3,28. Extrapoliert mit $k^* = 0,004571$.

t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0,00457 \cdot t + 5 + \log l$	t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0,00457 \cdot t + 5 + \log l$
8,90	57 800	8 062	0,9471	160,96	64 238	1 624	0,9462
9,53	851	8 011	73	164,82	301	1 561	66
10,71	954	7 908	70	230,74	65 085	777	50
11,98	58 057	7 805	71	232,20	098	764	43
13,25	161	7 701	71	1 647	65 817	45!	
14,56	265	7 597	71	2 850	809	53!	
15,87	369	7 493	72	10 090	811	51	
31,27	59 488	6 374	73	14 280	858		
32,92	597	6 265	73	92 000	67 466		
40,72	60 092	5 770	73				
41,64	147	5 715	73	t_1	t_2	$10^8 \cdot x_2$	$10^8 \cdot x_\infty$
60,19	61 163	4 699	71				
61,38	221	4 641	71	120,20	300,30	65 486,4	65 861,8
117,92	63 302	2 560	71	117,92	300,30	65 486,4	61,9
120,20	363	2 499	71	160,96	298,65	65 479,9	60,9
						Mittelwert	65 862

Tab. 7.

Serie 84. 5,55 mg p-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ in 25 ml 90 % Aceton. Temp. 25,00°. Hergestellt bei $t = 0$, in den Thermostaten gebracht bei $t = 3,5$. Zellkonstante 3,28. Extrapoliert mit $k^* = 0,00202$.

t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0,00201 \cdot t + 5 + \log l$	t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0,00201 \cdot t + 5 + \log l$
15,49	40 256	6 429	0,8392	527,95	46 074	611	0,8472
26,33	579	6 106	87	771,0	492	193	0,8353
57,91	41 428	5 257	71	1 505	46 790	— 105 !	—
79,31	931	4 754	65				
157,40	43 385	3 300	49	t_1	t_2	$10^8 \cdot x_2$	$10^8 \cdot x_\infty$
222,80	44 246	2 439	50				
309,03	45 042	1 643	68	222,80	817,5	46 532	46 685
358,52	372	1 313	89	309,03	815,45	46 530	46 686
416,28	673	1 012	0,8419	416,28	813,75	46 527	46 687
482,72	935	750	54				
						Gewählt	46 685

starker Gang kam nur vor bei Acetongehalten von 90 % und darüber; eine wahrscheinliche Erklärung wird weiter unten mitgeteilt werden.

Eine typische schnelle Serie (47), Halbzeit 4 Minuten, zeigen Tab. 8 und die Figur, in welcher der Einfluss eines Ablesungsfehlers von 0,01 Minute durch einen Doppelpfeil bezeichnet ist.

Tab. 8.

Serie 47. 3,8 mg p-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2SO_2Cl$ in 25 ml 42 % Aceton. Temp. 25,00°. Hergestellt bei $t = 0$, in den Thermostaten gebracht bei $t = 2{,}7$. Zellkonstante 3,28. Extrapoliert mit $k^* = 0{,}0753$.

t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0{,}075 \cdot t + 4 + \log l$	t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0{,}075 \cdot t + 4 + \log l$
7,48	192 751	5 835	0,3270	19,95	197 905	681	0,3294
8.76	3 899	4 687	79	20,96	8 023	563	25
10,42	5 060	3 526	88	22,38	8 143	443	49
11,48	5 645	2 941	95	110	8 564	22 !	—
12,77	6 234	2 352	92	355	8 550	36 !	—
13,71	6 591	1 995	82				
14,44	6 827	1 759	83	t_1	t_2	$10^8 \cdot x_2$	$10^8 \cdot x_\infty$
15 29	7 066	1 520	86				
16,26	7 304	1 282	74	22,38	45,9	198 579	198 587
17,46	7 543	1 043	78	20,96	42,0	8 567	82
19,00	7 784	802	92	11,48	24,17	8 264	90
						Mittelwert	198 586

Tab. 9.

Serie 74. Temp. 15,00°. 12 mg p-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ einige Minuten geschüttelt mit 100 ml 0,01-n HCl, filtriert, in den Thermostaten gebracht bei $t = -1{,}20$. Zellkonstante 32,10. Extrapoliert mit $k^* = 0{,}0357$.

t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0{.}035 \cdot t + 5 + \log l$	t Min.	$10^8 \cdot x$	$10^8 \cdot l$	$0{,}035 \cdot t + 5 + \log l$
4,01	349 016	1 927	0,4263	16,75	350 272	671	0,4130
5,49	244	1 699	24	18,35	348	595	68
6,31	358	1 585	09	19,80	425	518	4073
7,16	472	1 471	4182	245	975	— 32 !	—
8,15	586	1 357	79	1 200	957	— 14 !	—
8,90	662	1 281	90				
9,72	738	1 205	4212	t_1	t_2	$10^8 \cdot x_2$	$10^8 \cdot x_\infty$
10,48	814	1 129	4195				
12,19	967	976	61	19,80	83	350 944	350 947
13,28	350 043	900	90	16,75	41,0	850	41
15,50	196	747	58	15,50	34,23	770	27
				10,48	32.55	731	10
						Gewählt	350 943

Endlich wird in Tab. 9 eine rasche Serie (74), Halbzeit 8,5 Min., mit einem schwerlöslichen Chlorid angeführt, wo die totale untersuchte Leitfähigkeitsänderung nur 0,55 % erreicht. Trotz der Schnelligkeit wird die Genauigkeit durch die Fehler der Widerstandsbestimmung begrenzt, wie aus dem in Fig. 3 eingezeichneten Doppelpfeile hervorgeht.

Ist das Äquivalentleitvermögen nicht konstant, so lässt es sich in erster Näherung als lineare Funktion der Konzentration c des Sulfochlorides darstellen. Es sei das mit der Hydrolyse, also mit der Konzentration des unveränderten Sulfochlorids, wechselnde Äquivalentleitvermögen für das verwendete Lösungsmittel

$$\lambda_m = \lambda_{m,\infty} + \alpha \cdot c$$

und das Leitvermögen der entstandenen Hydrolyseprodukte (die Summe beider)

$$\lambda_p = \lambda_{p,\infty} + \beta \cdot c .$$

Der Index ∞ bezeichnet das Ende der Reaktion.

Bei Versuchsbeginn sei die Elektrolytkonzentration c_m und die des Sulfochlorides c_0. Man findet

$$1000\ \varkappa = c_m \cdot \lambda_m + (c_0 - c) \cdot \lambda_p =$$
$$= c_m \cdot \lambda_{m,\infty} + c_0 \cdot \lambda_{p,\infty} - c\,(\lambda_{p,\infty} - \alpha \cdot c_m - \beta \cdot c_0) - \beta \cdot c^2.$$

Offenbar ist $c_m \cdot \lambda_{m,\infty} + c_0 \cdot \lambda_{p,\infty} = 1000\,\varkappa_\infty$; der Koeffizient von c sei γ, und man erhält, mit $l = \varkappa_\infty - \varkappa$,

$$c = \frac{1000\,l}{\gamma} - \frac{\beta}{\gamma} \cdot c^2.$$

Hier hat der zweite Term lediglich Korrekturcharakter und man kann schreiben

$$c = \frac{1000\,l}{\gamma}\left(1 - \frac{\beta}{\gamma^2} \cdot 1000\,l\right). \qquad (5)$$

Bei Kenntnis der Leitfähigkeiten von Salzsäure und Sulfonsäure sowie der Dissoziationskonstanten der letztgenannten lassen

sich β und γ schätzen, man kann diese aber auch mittels einer einfachen Rechnung aus Versuchsreihen mit hoher Sulfochloridkonzentration ermitteln. Einer von mehreren solchen durchgeführten Versuchen sei nach Mitteilung des Berechnungsverfahrens hier angeführt.

Wir definieren erstens eine richtige Konstante k_c, zweitens eine direkt aus l berechnete k_l:

$$k_c = \frac{1}{t} ln \frac{c_0}{c}, \quad k_l = \frac{1}{t} ln \frac{l_0}{l}. \qquad (6\,a \text{ und } 6\,b)$$

In die erste setzt man den Wert von c nach Gl. (5) ein und erhält

$$k_c = k_l + \frac{1}{t} ln \frac{1 - \frac{\beta}{\gamma^2} 1000\, l_o}{1 - \frac{\beta}{\gamma^2} 1000\, l} = k_l - \frac{1}{t} \cdot \frac{\beta}{\gamma^2} 1000\,(l_0 - l). \qquad (7)$$

Auftragen von k_l als Ordinate gegen $\frac{l_0 - l}{t}$ als Abscisse liefert eine Gerade, die die Ordinatenachse beim Werte k_c schneidet und deren Winkelkoeffizient $\frac{\beta}{\gamma^2}$ liefert.

Tab. 10 stellt eine solche Versuchsreihe dar. Ihr oberer Teil enthält die Extrapolation des Wertes l_0 für $t = 0$ (genommen 5,7 Minuten nach Bereitung der Lösung) nebst der Extrapolation von $\varkappa_\infty$. Der Rest der Tabelle zeigt in den ersten vier Kolumnen dieselben Grössen wie in den vorhergehenden Tabellen; die Werte der vierten ergeben ersichtlich bei Aufzeichnung gegen die Zeit keine gerade Linie. In der nächsten Kolumne folgt k_l, nach (6b) berechnet, mit ständig fallendem Gang, in der letzten $\frac{l_0 - l}{t}$. Gegen diese Grösse ist in Fig. 4 k_l aufgetragen (dabei sind alle experimentellen Werte berücksichtigt, was in der Tabelle aus räumlichen Gründen nicht geschehen ist). Die nach (7) berechneten Werte k_c zeigen ausserordentlich gute Konstanz, woraus die Verlässlichkeit des experimentellen Verfahrens hervorgeht. Dass der Konstanten auch eine reelle Bedeutung zukommt, ist in einem früher (Hedlund 1940) veröffentlichten Versuche nachgewiesen worden, bei welchem zwischen dem derart berechneten k_c und

Tab. 10.

Serie 5. 122,9 mg $C_2H_5 \cdot SO_2Cl$ in 100 ml 0,01-n HCl. Temp. 25,01°. Hergestellt bei $t = -5{,}7$, in den Thermostaten gebracht bei $t = -4{,}0$. Zellkonstante 32,10. $\varkappa_\infty$ extrapoliert mit $k^* = 0{,}007755$, l_0 mit $k^* = 0{,}00787$.

t Min.	$10^7 \cdot \varkappa$	$10^7 \cdot l$	$3 + log\ l_0$	t_1	t_2	$10^7 \cdot \varkappa_2$	$10^7 \cdot \varkappa_\infty$
0,23	49 007	64 540	0,81164	57,84	225,95	112 410	113 546
0,55	49 384	64 163	61	126,26	254,38	112 864	47
1.22	50 156	63 391	63	129,43	256,00	112 884	47
2,65	51 773	61 774	66	165,59	402,8	113 507	(55
3.41	52 621	60 926	64			Mittelwert	113 547
$4{,}20_5$	53 497	60 050	60				
		Mittelwert	0,81163				

t Min.	$10^7 \cdot \varkappa$	$10^7 \cdot l$	$0{,}00777 \cdot t + 3 + log\ l$	$10^6 \cdot k_l$	$10^6 \cdot k_c$	$10^7 \cdot \frac{l_0 - l}{t}$
$25{,}44_5$	72 629	40 918	0,8096	18 072	17 815	939
$42{,}00_5$	83 169	30 378	90	39	14	820
57.83_5	90 684	22 863	85	16	17	725
84.58	99 383	14 164	84	17 980	16	599
126.26	106 820	6 727	89	42	16	460
129.43	107 194	6 353	87	44	20	452
143.99	108 645	4 902	92	31	17	416
165,59	110 211	3 336	0,8100	16	15	371
183.57	111 126	2 421	03	08	15	340
225 95	112 410	1 137	14	17 894	16	282
402,8	113 507	40	0,7324	—	—	161
1 092	113 567	— 20!	—	—	—	—

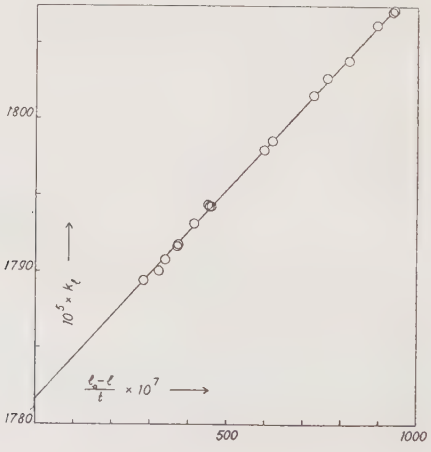


Fig. 4. Extrapolation von kl gemäss Gl. (7).

einem nach empirischer Kalibrierung erhaltenen gute Übereinstimmung erzielt wurde.

Graphisch leitet man aus Fig. 4 ab, dass $1000\ \beta/\gamma^2 = 2{,}738$. Aus der Sulfochloridkonzentration 0,00956 bei Herstellung der Lösung berechnet sich deren Betrag für $t = 0$ zu 0,00864. Weiter ist $l_0 = 0{,}006481$. Daraus folgt $\gamma = 736{,}8$ und Gl. (5) lautet

$$c = 1{,}3572 \cdot l\,(1 - 2{,}738 \cdot l).$$

Diese Gleichung gilt für Äthansulfochlorid in 0,01-n HCl bei 25°. Stellt man die Bedingung, dass der Korrektionsterm nur 0,1 % betragen soll, so ergibt sich, dass die Sulfochloridkonzentration 0,0005-m nicht übersteigen darf. Es kann bemerkt werden, dass die gefundenen Koeffizienten mit den theoretisch berechneten in recht guter Übereinstimmung stehen; $c = 1{,}27 \cdot l \cdot (1 - 3.9 \cdot l)$, eine etwas unsichere Schätzung nach Messungen von BERTHOUD (1929) an Äthansulfonsäure und SHEDLOVSKY (1932) an Salzsäure.

Der oben angeführte früher veröffentlichte Versuch in 0,1-n HCl (bei 20°) ergab $c = 1{,}5673 \cdot l \cdot (1 - 0{,}98 \cdot l)$. Bei dieser Salzsäurekonzentration ist also eine dreimal so grosse Sulfochloridkonzentration zulässig.

Die Sulfonsäuren sind starke Säuren (Dissoziationskonstante etwa 0,5) und folglich in 0,01-n HCl nahezu völlig dissoziiert, die Änderung des Dissoziationszustandes spielt gegenüber dem Einflusse des Elektrolyten auf das Leitvermögen keine wesentliche Rolle, so dass die oben untersuchte Fehlerquelle auch bei den übrigen Sulfochloriden von ungefähr gleicher Grössenordnung sein muss.

Fehlerberechnung.

Die systematischen Fehler bewirken eine Krümmung der geraden Linie, welche bei graphischer Geschwindigkeitsbestimmung auf Grund der Formel $k \cdot t = -\ ln\ l + const.$ erhalten werden sollte. Unter experimenteller Geschwindigkeit k_e in einem bestimmten Punkte wird die Ableitung der rechten Seite nach der Zeit verstanden. Der durch *Veränderung des Äquivalentleitvermögens* veranlasste Fehler ist der Unterschied zwischen dem ge-

fundenen k_e und dem richtigen k_c. Nach dem Vorstehenden ist (für Äthansulfochlorid in 0,01-n HCl) $c = 1{,}36 \cdot l \cdot (1 - 2{,}74 \cdot l)$, somit

$$\Delta k = k_e - k_c = -\frac{d\,ln\,l}{dt} + \frac{d\,ln\,c}{dt} = \frac{d}{dt}\,ln\,(1 - 2{,}74 \cdot l).$$

Hierfür kann man näherungsweise schreiben $\Delta k = -2{,}74\,\frac{d\,l}{dt} = 2{,}74 \cdot k \cdot l$, folglich wird der relative Fehler $\Delta k/k = 2{,}74 \cdot l$. Die in Tabelle 3 verzeichnete (ursprünglich 0,00093-molare) Reihe sollte bei Messbeginn einen Fehler von 0,16 % in k ergeben, während der berechnete Maximalfehler in Tab. 5 (mit der hohen Anfangskonzentration 0,0031) 0,6 % erreicht. Indess ist der Gang der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten aus irgend einem Grunde gerade in dieser Serie doppelt so gross.

In wässrigen Lösungen wurde die Sulfochloridkonzentration zu 0,001—0,003 molar gewählt, in acetonhaltigen Lösungen etwas niedriger, weil sich für diese grössere Änderung des Äquivalentleitvermögens voraussehen lässt. Bei Acetonkonzentrationen oberhalb 90 % wurde wie erwähnt eine relativ stark abfallende Konstante erhalten. Dies beruht jedenfalls darauf, dass bei kleiner Dielektrizitätskonstante die Elektrolyteffekte gross sind und deshalb die Äquivalentleitfähigkeit nicht hinreichend konstant bleibt.

Dass trotz der oben erörterten Fehlerquelle die Konzentrationen nicht niedriger sondern bei langsamen Serien sogar höher gewählt wurden, hängt damit zusammen, dass ein *Fehler des Endwertes* in diesem Falle eine grössere Rolle spielen würde. Ein solcher Fehler bewirkt Abweichung der experimentellen Grössen $l = \varkappa_\infty - \varkappa$ von den idealen Werten $l + \delta$ um einen konstanten Betrag. Nennt man die graphisch gefundene Geschwindigkeitskonstante k_g, so ergibt sich approximativ

$$k = -\frac{d}{dt}\,ln\,(l + \delta) = -\frac{d}{dt}\,ln\,l - \frac{d}{dt}\left(\frac{\delta}{l}\right) = k_g + \frac{\delta}{l} \cdot \frac{d\,ln\,l}{dt} = k_g - \frac{\delta}{l} \cdot k_g,$$

was den relativen Fehler $\Delta k/k = \frac{\delta}{l}$ ergibt. Dieser Fehler wächst bei Abnahme von l und erfährt eine nur teilweise Kompensation dadurch, dass die Genauigkeit des Endwertes bei fallender Chlo-

ridkonzentration zunimmt. Denn der Endwert ist einerseits mit Ablesefehlern behaftet, die von der totalen Elektrolytkonzentration bestimmt werden, andrerseits mit einem Fehler von nicht völlig sicherer Natur. Nach Abschluss einer Versuchsreihe verbleibt das Leitvermögen nicht konstant sondern steigt langsam weiter oder fällt auch zuweilen. Die Ursache kann im Glasfehler liegen, wahrscheinlicher jedoch in Adsorption und Nebenreaktionen an den Elektroden. Die für wässrige Lösungen benutzten Messzellen sind so konstruiert, dass derartige Vorgänge erst nach längerer Zeit zu Tage treten, so dass die Erscheinung in diesem Falle nicht stört. Als Beispiel kann Tab. 9 angeführt werden, die nach 245 Minuten ein 0,01 % zu hohes Leitvermögen zeigt, welches nach 1200 Minuten wieder ein wenig gesunken ist. Die ersichtlich sehr gute Serie in Tab. 10 zeigt nach 1090 Minuten einen nahezu 0,02 % zu hohen Wert.

Berechnet man den Fehler von $\varkappa_\infty$ unter der Annahme, dass die fragliche Zunahme von $t = 0$ linear mit der Zeit wächst, so findet man, dass der Fehler von k bei halbem Umsatz im ersten Falle 1 %, im zweiten 0,015 % beträgt. Man beachte die sehr geringe Sulfochloridkonzentration im ersten Falle. In Wasser findet man meist die Grösse $\pm$ 0,1 %, in Aceton oft etwas grössere Werte. So erhält man 0,2 % aus Tab. 6, 1,9 % aus Tab. 7 (90 % Aceton!) und 0,14 % aus Tab. 8.

Was endlich die reinen *Ablesefehler* betrifft, so ist deren Bedeutung durch die Doppelpfeile in Fig. 3 veranschaulicht worden. Die Fehler der Zeitablesung, 0,01 Minute, kommen nur für die schnelleren Serien ($k > 0{,}05$, Halbzeit 14 Minuten) in Betracht, im übrigen setzt die Bestimmung der Leitfähigkeit der formalen Genauigkeit eine Grenze von etwa ein Zehntel % in k. Abgesehen von Versuchen mit sehr hohem Salzzusatz oder sehr geringer Sulfochloridkonzentration spielen diese Fehler eine kleinere Rolle als die oben betrachteten systematischen.

Temperaturänderung von 0,001° bewirkt 0,002 % Änderung des Leitvermögens, somit einen Fehler gleicher Grösse wie die Ablesefehler. Gelegentlich kamen, besonders bei langsamen Serien, etwas grössere Temperaturschwankungen vor; diese wurden durch Korrektionen eliminiert.

Über der Messzelle liegt eine Spannung von 0,6 Volt, die eine geringe Erwärmung veranlasst. Sie ist bei Versuchen in reinem Wasser wegen der Zellkonstruktion und der gewöhnlich hohen Widerstände ohne Bedeutung. Bei den schlechter leitenden Acetonlösungen kam eine Zelle (3,28) von grösserem Durchmesser zur Anwendung und die Erwärmung macht sich bemerklich. Im schlimmsten Falle (Serie 16, Endwiderstand 1300 Ohm) betrug bei dieser Zelle die Erwärmung 0,005°, berechnet aus der Widerstandsabnahme um 0,01 % bei längerer Einschaltung des Stromes. Diese Fehlerquelle wurde zum grossen Teile durch Vornahme der Ablesung immer nach ausreichend langer Einschaltungszeit des Stromes eliminiert. Nur bei Serien mit 94 % Aceton und mehr ist der Fehler von Bedeutung, wegen der Zellkonstruktion und der Kleinheit der Widerstände, aber diese Serien sind bereits aus anderen Gründen weniger zuverlässig.

Die Wahl der geeigneten Salzsäurekonzentration wurde unter Beachtung der verschiedenen Fehlermöglichkeiten getroffen. Kleine Konzentration gewährt Glasfehlern und ev. auch Adsorptionsfehlern zu grossen Spielraum, wogegen hohe — die allerdings absolut jedoch nicht relativ hohe Sulfochloridkonzentration zulässt — Beschränkung der Genauigkeit durch Temperatur- und Ablesefehler mit sich bringt. Damit die Resultate für Wasser gelten, d. h. von kinetischen Salzeffekten frei sind, muss die Salzsäurekonzentration klein sein; ebendafür spricht der Umstand, dass einige der Chloride sehr schwer löslich sind.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit wurde bestimmt und berechnet mit Versuchen bei 15° und 25° gemäss der üblichen Formel von ARRHENIUS

$$\log k = B - \frac{E_A}{4{,}571 \cdot T}.$$

Unter der Annahme einer gegenseitigen Richtigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von 0,5 % (der Fehler ist wahrscheinlich, abgesehen von schnellen Serien, geringer) ergibt sich ein maximaler Fehler von 90 cal. für E_A und von 0,06 für B.

KAPITEL V.

Versuchsergebnisse.

Der bequemeren Übersicht wegen sind die Resultate aller Messungen an RSO_2Cl in einer einzigen Tabelle 11 zusammengefasst. Die Zusammensetzung des Mediums ist mit abgerundeten Zahlen in der Rubrik »Medium» angegeben, wegen der genauen sei auf Tab. 2 S. 24 verwiesen. Man beachte, dass das Medium immer 0,01-n HCl enthielt, sofern keine andere Elektrolytkonzentration (in Mol pro Liter) ausdrücklich angegeben ist. Die Temperatur dürfte auf 0,02° richtig sein, die relative Genauigkeit ist grösser. In der Rubrik k stehen die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante (*nat. log., Min.*) sowie die aus Streuung und eventuellem Gang geschätzten maximalen Fehlergrenzen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale. Die wirkliche Geschwindigkeit liegt für Chloride mit k kleiner als 0,1 sehr wahrscheinlich innerhalb dieser Grenzen, abgesehen von Versuchen in 90 % Aceton und darüber, sowie möglicherweise von den allerlangsamsten. Parallelserien wurden nur in geringem Umfang ausgeführt (58, 59, 60; 68, 69; 76, 77; 96, 97; 104, 105 und 106, 107), früher veröffentlichte Versuche bei 20° haben Übereinstimmung auf 0,3 % des berechneten Wertes ergeben. Selbst bei Geschwindigkeiten über $k = 0{,}1$ (Halbzeit 7 Min.) erhält man meistens gute Übereinstimmung der Parallelversuche. Die Kolumne $10^3 \cdot c$ gibt die Sulfochloridkonzentration im Augenblicke der Herstellung an, ausgedrückt in Millimol/Liter; bei der ersten verwendeten Messung (etwa 8 Minuten später) kann sie bei einem rasch hydrolysierenden Chlorid merklich geringer sein. Falls das Chlorid so schwer löslich war, dass die Lösung mit Überschuss an Clorid bereitet wurde, den man sodann abfiltrierte, steht in der Tabelle die für 100 ml verwendete Menge in mg. Diese Zahl ist eingeklammert, woraus zugleich das Herstellungsverfahren zu ersehen ist. In diesen Fällen gibt

Tab. 11.

Nr.	R	Medium	Temp.	k	$10^3 \cdot c$	p	Zelle
1	CH_3-	Wasser	25,01	0,01152 ± 2	1,78	28	32,1
2	„	20 % Ac	25,00	0,01072 ± 4	1,96	34	20,0
3	„	Wasser	15,00	0,003431 ± 4	2,26	40	32,1
4	C_2H_5-	Wasser	25,01	0,01791 ± 4	3,00	39	32,1
5	„	Wasser	25,01	0,01782	9,56	131	32,1
6	„	0,4 HCl	25,01	0,01621 ± 4	7,37	2,8	125,9
7	„	0,4 LiCl	25,00	0,01738 ± 6	4,60	7	125,9
8	„	0,4 NaCl	25,00	0,01775 ± 5	3,88	5	125,9
9	„	0,4 KCl	25,00	0,01828 ± 4	5,31	7	125,9
10	„	0,4 KNO_3	25,01	0,01779 ± 4	5,37	7	125,9
11	„	0,4 $NaClO_4$	25,01	0,01614 ± 3	5,87	10	125,9
12	„	0,2 $BaCl_2$	25,01	0,01801 ± 7	4,81	7	125,9
13	„	0,1 $BaCl_2$	25,01	0,01801 ± 4	5,06	14	125,9
14	„	8 % Ac	25,01	0,01754 ± 4	1,94	32	32,1
15	„	20 % Ac	25,01	0,01463 ± 6	3,13	55	20,0
16	„	42 % Ac	25,00	0,00647 ± 2	3,28	38	3,28
17	„	62 % Ac	25,00	0,00245 ± 1	1,80	28	3,28
18	„	Wasser	15,00	0,00570 ± 1	1,42	26	32,1
19	„	42 % Ac	14,97	0,002489 ± 6	3,66	56	3,28
20	„	25 % Di	25,00	0,01583 ± 3	2,71	40	20,0
21	n-C_3H_7-	Wasser	25,01	0,01904 ± 2	1,41	22	39,4
22	„	20 % Ac	25,00	0,01476 ± 10	1,6	24	20,0
23	„	Wasser	15,00	0,00613 ± 2	0,84	14	32,1
24	i-C_3H_7-	Wasser	25,01	0,00189 ± 1	2,38	42	39,4
25	„	20 % Ac	25,00	0,001255 ± 2	2,37	42	20,0
26	„	Wasser	15,00	0,000570 ± 1	1,45	27	32,1
27	n-C_4H_9-	Wasser	25,01	0,01910 ± 4	1,36	20	39,4
28	„	Wasser	15,00	0,00619 ± 4	1,64	27	39,4
29	i-C_4H_9-	Wasser	25,00	0,01833 ± 3	0,93	13	39,4
30	sek -C_4H_9-	Wasser	25,00	0,00234 ± 1	1,08	9	32,1
31	n-C_6H_{13}-	Wasser	25,01	0,02002 ± 3	(19)	10	39,4
32	„	20 % Ac	25,01	0,0151 ± 1	1,18	16	20,0
33	$ClCH_2$-	Wasser	25,00	0,00697 ± 3	2,08	35	39,4
34	„	20 % Ac	25,00	0,00767 ± 13	2,15	36	20,0
35	„	Wasser	14,97	0,00207 ± 1	2,07	36	32,1
36	CH_3CHCl-	Wasser	25,01	0,000786 ± 3	3,10	38	32,1
37	„	Wasser	15,00	0,000226 ± 1	1,88	24	32,1
38	„	0,1 HCl	25,00	0,00076	30,1	54	32,1
39	„	1,0 HCl	25,00	0,00048	29,4	4	125,9
40	$ClCH_2CH_2$-	Wasser	25,01	0,01230 ± 2	1,18	21	32,1
41	„	Wasser	15,00	0,003891 ± 5	1,30	25	32,1

Fortsetzung

Tab. 11 (Fortsetzung).

Nr.	R	Medium	Temp.	k	$10^3 \cdot c$	p	Zelle
42	$C_6H_5CH_2$-	Wasser	25,02	0,00855 ± 1	(26)	7	32,1
43	„	20 % Ac	25,01	0,00560 ± 3	(40)	28	20,0
44	„	Wasser	15,00	0,002694 ± 14	(27)	6	32,1
45	p-$O_2N \cdot C_6H_4CH_2$-	Wasser	25,00	0,0378 ± 1	(35)	5	39,4
46	„	20 % Ac	25,00	0,0813 ± 4	(28)	9	20,0
47	„	42 % Ac	25,00	0,1728 ± 8	0,65	3.0	3,28
48	„	62 % Ac	25,00	0,1954 ± 12	0.68	1,8	3,28
49	„	76 % Ac	25,00	0,1481 ± 2	1,23	6	3.28
50	„	90 % Ac	25.00	0.0474 ± 6	0,81	8	3,28
51	„	94 % Ac	25.00	0.0110 ± 3	1,59	19	0,148
52	„	97 % Ac	25 00	0.00220 ± 5	1,11	19	0,148
53	„	98 % Ac	25.00	0.000626 ± 16	0.91	14	0,148
54	„	25 % Di	25,00	0,0848 ± 1	(17)	9	20,0
55	„	Wasser	14,96	0,01196 ± 2	(19)	3,4	32,1
56	„	42 % Ac	14,97	0,0697 ± 2	0,61	5	3.28
57	„	94 % Ac	14,96	0,00646 ± 4	1,48	18	0,148
58	C_6H_5-	Wasser	25,02	0,184 ± 1	(20)	7	32,1
59	„	Wasser	25.01	0,1850 ± 8	(15)	6	32,1
60	„	Wasser	25.02	0,1843 ± 6	(20)	7	32,1
61	„	8 % Ac	25,01	0.149 ± 1	0,95	5	20,0
62	„	20 % Ac	25,01	0.0824 ± 3	1,13	8	20,0
63	„	42 % Ac	25.01	0,0182 ± 2	1,93	29	3,28
64	„	62 % Ac	25,01	0,00484 ± 2	1,65	24	3,28
65	„	25 % Di	25,00	0,0854 ± 2	1.06	12	20,0
66	„	Wasser	15,00	0.06625 ± 14	(13)	8	32,1
67	„	42 % Ac	15,00	0,00780 ± 2	2,02	34	3,28
68	p-$CH_3 \cdot C_6H_4$-	Wasser	25.01	0,234 ± 2	(31)	0,6	32,1
69	„	Wasser	25.02	0,228 ± 2	(37)	1,3	32,1
70	„	8 % Ac	25,01	0.166 ± 1	(48)	2,3	20 0
71	„	20 % Ac	25.01	0,0776 ± 5	(34)	5	20,0
72	„	42 % Ac	25,02	0.01402 ± 2	0,87	14	3.28
73	„	62 % Ac	25.01	0,00350 ± 6	0,71	11	3,28
74	„	Wasser	15,00	0.0817 ± 11	(12)	0,6	32,1
75	„	42 % Ac	15,00	0,00606 ± 16	0,73	12	3,28
76	p-$O_2N \cdot C_6H_4$-	Wasser	25,01	0,1635 ± 9	(31)	2,8	32.1
77	„	Wasser	25.01	0,1628 ± 5	(21)	1,7	32,1
78	„	8 % Ac	25,01	0.1713 ± 3	(23)	2.3	32,1
79	„	20 % Ac	25,01	0,1690 ± 4	(30)	3,5	20,0
80	„	20 % Ac + 0,02 HCl	25,01	0,165 ± 2	(27)	1,4	39,4
81	„	42 % Ac	25.01	0.1043 ± 7	0,67	7	3,28
82	„	62 % Ac	25.00	0.0480 ± 1	0,61	7	3,28
83	„	85 % Ac	25.01	0,01052 ± 3	0,97	14	3,28
84	„	90 % Ac	25,00	0,00474 ± 14	1,00	16	3,28
85	„	25 % Di	24.97	0.1912 ± 7	(29)	2,8	20.0
86	„	Wasser	15,00	0,0565 ± 2	(23)	1,9	32,1
87	„	42 % Ac	15,00	0,0490 ± 2	0,70	9	3,28

Fortsetzung

Tab. 11 (Fortsetzung).

Nr.	R	Medium	Temp.	k	$10^3 \cdot c$	p	Zelle
88	m-$O_2N \cdot C_6H_4$-	Wasser	25,02	0,0866 ± 2	(17)	3,4	32,1
89	„	8 % Ac	25,01	0,0935 ± 2	(40)	5	20,0
90	„	20 % Ac	25,01	0,0901 ± 2	(34)	7	20,0
91	„	42 % Ac	25,01	0,0524 ± 1	1,17	11	3,28
92	„	62 % Ac	25,00	0,02510 ± 7	0,82	12	3,28
93	„	90 % Ac	25,00	0,00257 ± 8	0,90	16	3,28
94	„	Wasser	15,00	0,02867 ± 13	(12)	2,4	32,1
95	„	42 % Ac	15,00	0,02333 ± 5	1,03	15	3,28
96	o-$O_2N \cdot C_6H_4$-	Wasser	25,01	0,0379 ± 1	(26)	6	32,1
97	„	Wasser	25,02	0,0380 ± 1	(22)	5	32,1
98	„	20 % Ac	25,00	0,0248 ± 1	(44)	22	20,0
99	„	42 % Ac	25,01	0,01013 ± 5	0,67	11	3,28
100	„	Wasser	15,00	0,01306 ± 3	(30)	5	32,1
101	„	42 % Ac	15,00	0,00432 ± 4	0,63	10	3,28
102	$(CH_3)_2N$-	Wasser	25,01	0,2360 ± 5	1,23	5	32,1
103	„	0,1 HCl	25,01	0,231 ± 1	2,42	1,0	125,9
104	„	Wasser	15,00	0,0780 ± 3	1,32	11	32,1
105	„	Wasser	15,00	0,0778 ± 2	1,20	13	32,1
106	$C_5H_{10}N$-	Wasser	25 01	0,483 ± 4	1,64	1,3	32,1
107	„	Wasser	25,01	0,49 ± 1	—	0,6	32,1
108	„	Wasser	14,92	0,1734 ± 4	0,82	4	32,1
109	CH_3O-	Wasser	25,01	1,02 ?	1,77	2,1	32,1
110	„	Wasser	14,92	0,309 ± 1 ?	1,74	14	32,1

die Zahl unter p, die während der Messperiode gefundene Leitfähigkeitszunahme in %, eine Vorstellung von der Konzentration. Die letzte Kolume gibt die benutzte Messzelle an.

Berger und Olivier (1927) massen die Hydrolysegeschwindigkeit von p-Toluol-, Benzol- und m-Nitrobenzol-sulfochlorid in etwa 45 %-Aceton. Ihre Werte stimmen mit den hier gefundenen gut überein.

Die nähere Besprechung der Versuchsergebnisse soll im nächsten Kapitel erfolgen, an dieser Stelle werden wir jedoch einige Bemerkungen einfügen. Wie bereits im präparativen Teile erwähnt, enthielt das sek. Butylsulfochlorid (Serie 30) einige Prozent einer schneller hydrolysierenden Verbindung, was möglicherweise die Konstante weniger sicher macht als sie in der Tabelle erscheint. Da die Substanz nur von unerheblicher Bedeutung für

die theoretische Diskussion ist, dürfte dieser Umstand bedeutungslos sein. Das β-Chlor-äthansulfochlorid gab bei der Hydrolyse (Serie 40,41) eine etwa 10 % höhere Gesamtzunahme des Leitvermögens als normal, und ebenso ergab die Titration der ausreagierten Wasserlösung einen 9 % zu hohen Laugenverbrauch. Bekanntlich sitzt ein Halogenatom in β-Stellung zu einer Sulfongruppe sehr lose, und dieses Halogenatom geht vermutlich unmittelbar nach dem Chlor des Sulfochlorids weg, ehe das Reaktionsprodukt sich zu Sulfonsäure stabilisiert hat, oder auch zuerst, unter Hinterlassung eines anderen Sulfochlorides von solcher Hydrolysegeschwindigkeit, dass das Gemisch sich nicht in einem Gange der Geschwindigkeitskonstanten offenbart. Denn diese war gut. Weiterhin kann angemerkt werden, dass hier nicht angeführte Versuche mit β-Bromäthansulfochlorid, welche ebenfalls zu hohen Laugenverbrauch aufweisen, keineswegs eine gute Konstante lieferten. Das letztgenannte Chlorid zerfällt bei Destillation leicht in Bromwasserstoff und Äthylensulfochlorid (Kohler 1898).

Die Sulfaminsäurechloride (Serie 102—108) geben eine Totalerhöhung des Leitvermögens von 60 bis 70 % der für andere Chloride normalen, in Übereinstimmung mit Bildung von Salzsäure und einer schwachen Sulfaminsäure, die zweifellos die Reaktionsprodukte sind. Schwefelsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion analog der der übrigen Sulfochloride. Das (hier nicht angeführte) Leitungsvermögen im Augenblicke der Mischung war gleich dem des Lösungsmittels, demnach erfolgt, wie erwartet, Salzbildung nicht in grösserem Umfang. Wie aus den Serien 102 und 103 hervorgeht, hängt die Geschwindigkeit nicht von der Konzentration des Wasserstoffions ab, folglich darf man schliessen, dass das, was hydrolysiert wird, kein Sulfaminsäurechloridsalz ist.

Endlich sei hier das Chlorid der Methylschwefelsäure erwähnt (Methylester der Chlorsulfonsäure), das als einziges der untersuchten Chloride Schwefelsäure in den Hydrolyseprodukten zeigte, und zwar in fast quantitativer Ausbeute. Kontrollversuche erwiesen, dass Methylschwefelsäure nicht merklich hydrolysiert wird.

Guyot und Simon (1920) fanden bei Untersuchung der Hydro-

lyseprodukte, dass bei Hydrolyse in grosser Wassermenge hauptsächlich Schwefelsäure, Salzsäure und Methylalkohol entstehen, während Methylschwefelsäure nur in geringer Menge gebildet wird. Bei Herabsetzung der Wassermenge oder Zugabe von Chlorwasserstoff wurde die Reaktion zum Teil durch Bildung von Schwefelsäure und Methylchlorid ersetzt. Aus dieser beachtenswerten Reaktionsweise folgt nicht notwendigerweise Vorliegen einer Konkurrenz zwischen einer dominierenden Esterhydrolyse und einer Sulfochloridhydrolyse, sondern es ist auch möglich, dass der Primärangriff auf die S-Cl-Bindung erfolgt und Schwefelsäure nebst wechselnden Mengen Methylchlorid und Methylalkohol in einer unmittelbar folgenden Sekundärreaktion gebildet werden. Besteht die Hydrolyse des Sulfochlorids in Abspaltung eines negativen Chloridions, so erscheint die Annahme einleuchtend, dass der positiv geladene Rest in ungewöhnliche Reaktionen eintreten kann, beispielsweise Abspaltung eines positiv geladenen Methylradikals. Bekanntlich können positiv geladene organische Radikale anderweit nicht mögliche Umlagerungen erfahren; eingehende Untersuchung von Chlorsulfonsäureestern würde hier vielleicht Klarheit schaffen. Liegt der geschilderte Verlauf vor, so liessen sich anomale Reaktionen auch bei der Hydrolyse gewöhnlicher Sulfochloride voraussehen, wenn sie auch bisher nicht beobachtet worden sind. Ob die in den Serien 109 und 110 gemessene Geschwindigkeit identisch ist mit der Hydrolysegeschwindigkeit des Sulfochlorids oder nicht, lässt sich mangels näherer Untersuchung nicht entscheiden.

In Tab. 12 ist der Quotient der Geschwindigkeiten bei 25 und 15° angeführt, um ein anschauliches Bild der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit zu geben, desgleichen finden sich dort die Grössen E_A (in cal.) und B, wie sie nach ARRHENIUS' Formel

$$log\ k = B - \frac{E_A}{4{,}571 \cdot T}$$

berechnet sind. Hinsichtlich einer Reaktion mit dem Lösungsmittel darf diesen Grössen keinerlei unmittelbare physikalische Bedeutung beigemessen werden.

Tab. 12.

RSO_2Cl	Wasser				42 % Aceton			
R	k_{25}	k_{25}/k_{15}	E_A	B	k_{25}	k_{25}/k_{15}	E_A	B
CH_3-	0,01152	3.36	20 630	13,20				
C_2H_5-	0,01791	3,14	19 500	12,56	0,00647	2,60	16 240	9,73
n-C_3H_7-	0,01904	3,11	19 300	12,45				
i-C_3H_7-	0,00189	3,32	20 420	12,26				
n-C_4H_9-	0,01910	3.09	19 190	12,36				
$ClCH_2$-	0,00697	3,37	20 630	12,99				
CH_3CHCl-	0,000786	3,48	21 230	12,48				
$ClCH_2CH_2$-	0.01230	3,16	19 570	12,45				
$C_6H_5CH_2$-	0,00855	3,17	19 650	12,35				
p-$O_2N \cdot C_6H_4CH_2$-	0,0378	3,16	19 540	12,92	0,1728	2,48	15 430	10,56
"					0,0110 [1]	1,70 [1]	9 040 [1]	4,67 [1]
p-$CH_3 \cdot C_6H_4$-	0,231	2,83	17 690	12,35	0,01402	2,31	14 270	8,62
C_6H_5-	0,1844	2.78	17 420	12.07	0,0182	2,33	14 430	8,85
p-$O_2N \cdot C_6H_4$-	0,1631	2,89	18 060	12.46	0,1043	2,13	12 870	8,46
m-$O_2N \cdot C_6H_4$-	0,0866	3,02	18 810	12,74	0,0524	2.25	13 780	8,83
o-$O_2N \cdot C_6H_4$-	0.0380	2,91	18 160	11,91	0,01013	2,34	14 520	8,66
$(CH_3)_2N$-	0,236	3.03	18 880	13,23				
$C_5H_{10}N$-	0,485	2.80	17 380	12,44				
CH_3O-	1,02	3,30	20 180	14,81				

[1] 94 % Aceton.

In Fig. 5 sind das gefundene E_A gegen *log* k_{25} aufgetragen und die $B = 12{,}50$ (oberst) und 8.70 (unterst) entsprechenden Geraden gezogen. Man findet, dass die meisten Chloride in wässriger Lösung B nahe gleich 12,50 und in Aceton 8,70 haben. Die Abweichungen von diesen Beträgen, welche für die meisten Chloride die Fehlergrenze 0,06 nur wenig übersteigen, sind mit Sicherheit reell bei Methan- und Chlormethansulfochlorid und für o-Nitrobenzol- nebst p-Nitrobenzylsulfochlorid in Wasser sowie für das letztgenannte und Äthansulfochlorid in Aceton. Diese Abweichungen sollen im folgenden Kapitel näherer Diskussion unterworfen werden.

Falls E_A oder B von der Temperatur abhängen, wird die Zerlegung nach ARRHENIUS'Formel fehlerhaft. Da Grund für die Annahme vorliegt, dass das hier der Fall ist, ist es zweckmässiger, nicht das experimentell bestimmte Inkrement E_A sondern die Geschwindigkeiten selbst zu betrachten. Es zeigt sich auch, dass jenes ein unklares Bild des Substituenteneinflusses gibt, wogegen dieses bei den Geschwindigkeiten, so lange man sich an die wässrige Lösung hält, regelmässigen Charakter hat. Doch bedeutet ein

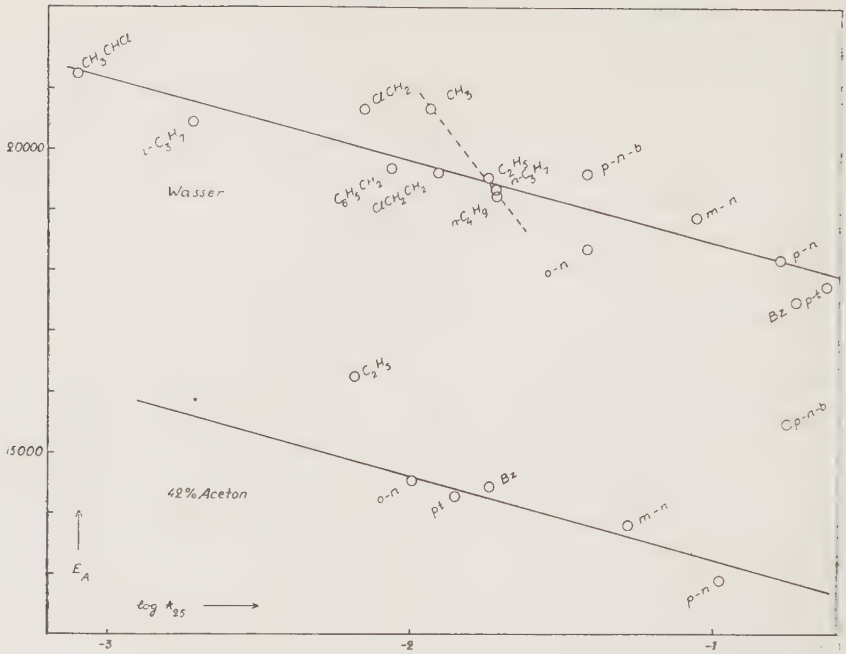


Fig. 5. Die Abkürzungen bedeuten: *p-n-b* p-Nitrobenzylsulfochlorid, *p-t* p-Toluólsulfochlorid, *p-n*, *m-n* und *o-n* p-, m-, und o-Nitrobenzolsulfochlorid. *Bz* Benzolsulfochlorid.

Unterschied in B, wie hervorgehoben sei, dass die Reihenfolge zweier Chloride durch Temperaturänderung umgekehrt werden kann. Bei dem vorliegenden Material tritt Umstellung innerhalb eines experimentell zugänglichen Gebietes (etwa 0 — 100) lediglich in einigen unwesentlichen Fällen ein, wo die Geschwindigkeiten bereits bei 25° nahezu gleich sind.

Die Zerlegung in E_A und B wird im selben Verhältnis unsicher, wie die Geschwindigkeitskonstanten über 0,1 hinausgehen, und die Punkte ganz rechts in Fig. 5 unterliegen einem gewissen Vorbehalt. Unsicher ist auch der einzige in 94 % Aceton bestimmte Temperaturkoeffizient, aber der kleine Wert von B (4,67) ist bezeichnend für die Veränderung dieser Konstante mit dem Lösungsmittel und die damit verbundene Widersinnigkeit, ihr eine unmittelbare physikalische Bedeutung wie Aktivierungsentropie oder Stosszahl zuzuschreiben. Auch wenn man sich die letztgenannte mit der Wahrscheinlichkeit für Zerfall eines kritischen Komplexes multipliziert denkt, kann man nicht annehmen, dass das Produkt um 8 Zehnerpotenzen variieren sollte.

KAPITEL VI.

Besprechung der Resultate.

Hinsichtlich des reinen Substituenteneinflusses lässt sich das gewonnene Versuchsmaterial für die meisten Fälle landläufigen Theorien unterordnen, vorausgesetzt, dass nur Versuche in wässriger Lösung in Betracht gezogen werden. Die verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden »Effekte» mögen in Kürze besprochen werden, obwohl das zum Teil dadurch überflüssig gemacht wird, dass eine auf rein elektrostatische Betrachtungen gestützte Deutung eine ebenso gute »Erklärung» ergibt. Dies lässt sich damit begründen, dass die rein elektrostatische Deutung notwendigerweise auf grob schematisierenden, nicht einwandfreien Annahmen beruht.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Lösungsmitteländerung scheinen mir sich nur einer elektrostatischen Deutung einzufügen, und auch hier ist die Übereinstimmung nur halbquantitativ, d. h. der Mediumeffekt kann bezüglich Vorzeichen und relativer Grösse vorausgesagt werden.

Salzeffekte.

Der Salzeffekt bei der spontanen Hydrolyse der Sulfochloride ist schwach und hat keine wichtigen Ergebnisse geliefert; Versuche in dieser Richtung wurden deshalb im wesentlichen auf eine einzige Verbindung beschränkt, Äthansulfochlorid, Nr 6–13 in Tab. 11. Im Vergleich zu der Geschwindigkeit in 0,01-n HCl findet man für 0,4-n (äquivalentnormale) Lösungen der folgenden Elektrolyte $NaClO_4$, HCl, LiCl, NaCl, KNO_3, $BaCl_2$ und KCl Geschwindigkeitsänderungen von $-9{,}9$ $-9{,}5$, $-3{,}0$, $-0{,}9$ $-0{,}7$, $+0{,}6$, $+2{,}1$ %. Wie bei Reaktionen zwischen elektrisch neutralen Molekeln zu erwarten, sind die Änderungen geringfügig und können sowohl positives wie negatives Vorzeichen haben. Ein even-

tueller allgemeiner Salzeffekt wird von dem individuellen überdeckt, und dieser stimmt zu der wenig wechselnden Ordnung, welche man gewöhnlich auch bei Reaktionen zwischen Ionen erhält (s. u. a. Holmberg 1912, Brönsted und Grove 1930, Robinson 1930, Taylor 1930, v. Kiss 1934, Smith und Olin 1936).

Natriumperchlorat und Salzsäure haben ungefähr den gleichen Effekt; die Wirkung der Salzsäure ist wahrscheinlich von derselben Art wie die der übrigen Salze; ferner ist die Feststellung von Wichtigkeit, dass Chloridionen keinerlei spezifischen (reaktionshemmenden) Effekt haben, was bei Hydrolye von Chloriden gelegentlich vorkommt (Bateman, Church, Hughes, Ingold und Taher 1940). Der Salzeffekt ist so gering, dass Versuche in 0,01-n Salzsäure als repräsentativ für salzfreie Lösungen betrachtet werden dürfen. Wie aus Serie 79 und 80 hervorgeht, ist er auch in Aceton unbeträchtlich, was für Benzolsulfochlorid bereits von Olivier und Berger (1927) festgestellt worden ist.

Einige Messungen an α-Chlor-äthansulfochlorid in Salzsäure (Nr 38 und 39) haben ähnliche, vielleicht etwas stärkere, Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration ergeben.

Eine Erklärung für die Salzeffekte lässt sich kaum geben; abgesehen von der Aussalzerscheinung dürfte man mit der von Ulich (1936) besprochenen durch Salze verursachten Depolymerisation des Wassers zu rechnen haben. Salzzusatz und Druckerhöhung zeigen in vielen Beziehungen gleiche Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften des Wassers, und ein Vergleich zwischen Salzeffekt — besonders dem individuellen — und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit könnte möglicherweise zur Klärung des Problems beitragen.

Einfluss der Substituenten. Einleitende Übersicht.

Der Klassifizierung von Substituenten und den die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Effekten soll hier nur ein kurzer Überblick gewidmet werden; bezüglich ausführlicherer Darstellung sei auf Hunter (1934), Hückel (1941), Arndt und Eistert (1941) sowie die Zitate im folgenden verwiesen.

1. Der *induktive* Effekt ($\pm I$) lässt sich als permanente Induktion in der Atomkette auffassen. Man gibt ihm negatives Vorzeichen für acidifizierende (elektronanziehende) Gruppen und positives für die übrigen, hauptsächlich Alkylgruppen, von denen die Methylgruppe den geringsten $+I$-Effekt hat.

2. Der *mesomere,* oft auch als tautomerer bezeichnete, Effekt tritt nur auf wenn Möglichkeit für Mesomerie vorliegt, wozu auch Resonanzerscheinungen gerechnet werden dürfen. Das Vorzeichen des Effektes ($\pm$ T) ist oft dem des induktiven entgegengesetzt (z.B. Cl, $-I+T$). In den gesättigten Alkylen, wo keine Möglichkeit für Mesomerie besteht, sollte er fehlen.

3. Der *alternierende* Effekt wirkt in verschiedener Richtung, je nachdem, ob die Anzahl Atome zwischen Substituenten und Reaktionszentrum gerade oder ungerade ist.

Gemäss einer Ansicht (s. EISTERT 1938) muss der Ausdruck »induktiver Effekt» einem seiner Natur nach alternierenden Effekte vorbehalten bleiben und die nicht-alternierende Wirkung von den Substituenten her aufgefasst werden als

4. ein *Feld*-effekt oder *Direkt*-effekt elektrostatischen Charakters, der über den Raum und nicht durch die Atomkette hindurch wirkt.

5. Ausser dem letztgenannten bedarf es zur Erklärung der nicht-alternierenden Wirkung oft eines mit dem elektrochemischen Charakter der Substituenten zusammenhängenden *allgemeinen* Effektes. Wir werden im Folgenden den Begriff induktiver Effekt in der Bedeutung anwenden, die in Punkt 1 angegeben wurde, d. h. nicht-alternierend, und demnach von der dem Inhalte nach gleichen Bezeichnung allgemeiner Effekt keinen Gebrauch machen.

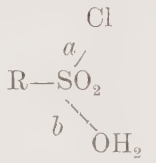
6. *Baker-Nathan*-Effekt. Man findet in der Reihe Methyl, Äthyl, Isopropyl, tert. Butyl bei gleichartigen Reaktionen oft entgegengesetzte Reihenfolge und nicht selten eine extreme Stellung für die mittleren. Zur Erklärung dafür nehmen BAKER und NATHAN (1935 a) einen neuen Effekt an, der in gleicher Richtung wie der induktive wirken aber in umgekehrtem Sinne zunehmen, also bei der Methylgruppe am grössten sein soll. Er soll damit zusammenhängen, dass das Elektronenpaar einer C-H-Bindung schwächer »lokalisiert» ist als das der C-C-Bindung, und nur in Erscheinung treten können, wenn Möglichkeit einer Ladungsverschiebung besteht, d. h. wenn die Gruppe an ein konjugiertes System gebunden ist, jedoch auch (BAKER 1939), falls sie an einem Atom oder einer Gruppe hängt, die bei der Reaktion unter Mitnahme der Bindungselektronen austritt. Späterhin hat man diesen Effekt formell unter den mesomeren eingeordnet und der Alkylgruppe einen $+T$-Effekt zuerteilt.

Nach INGOLD und PATEL (1930) kann man Reaktionen in zwei Hauptgruppen *A* und *B* einteilen, von denen die erste durch Elektronenverschiebung zum Reaktionszentrum, die andre durch solche von diesem hinweg begünstigt wird. Gelegentlich stösst man auf Reaktionen, wo beide konkurrierende Mechanismen wirksam sind, z.B. bei der besonders von INGOLD und Mitarbeitern untersuchten Hydrolyse der Alkylchloride. Es hat sich mit grosser Bestimmtheit gezeigt, dass diese Reaktion in einer Überlagerung einer in der Reihe Methyl, Äthyl, Isopropyl, tert. Butyl

abnehmenden direkten Substitution S_N2 und einer Reaktion S_N1 mit Wasser besteht, welcher eine geschwindigkeitsbestimmende Dissociation der C-Cl-Bindung vorausgeht (die nicht notwendigerweise vollständig zu sein braucht) und welche in der angeführten Reihenfolge mit wachsendem I-Effekt zunimmt. Als Resultat der Überlagerung ergibt sich eine Hydrolysegeschwindigkeit, welche am grössten ist für tert. Butylchlorid und am kleinsten für Äthyl oder, je nach dem Lösungsmittel, für Isopropyl (Bateman, Cooper, Hughes und Ingold 1940).

Eine solche Aufteilung in zwei konkurrierende Parallelreaktionen kann unter günstigen Umständen wohl auf ein Geschwindigkeitsminimum führen, jedoch nicht auf ein Maximum innerhalb einer Substituentenreihe mit steigendem induktivem Effekt.

Baker (1932) hat einen Reaktionsmechanismus aufgestellt, mit dessen Hilfe auch Maxima Erklärung finden können. Als Beispiel betrachten wir die Hydrolyse eines Sulfochlorides.



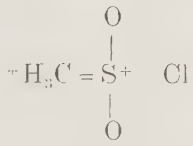
Bei der Reaktion soll einerseits ein Chloratom als negatives Ion abgespalten werden — ein durch + I-Effekt bei R begünstigter Prozess — andrerseits eine Bindung zwischen Schwefel und Sauerstoff der Wassermolekel erfolgen, wobei das Elektronenpaar für diese Bindung den freien Aussenelektronen des Sauerstofatoms entnommen und der Vorgang durch eine elektronenanziehende Gruppe begünstigt wird. Die Einleitung der Reaktion kann entweder bei *a* oder bei *b* erfolgen. Im ersten Falle erhöht ein + I-Effekt die Reaktionsgeschwindigkeit, im anderen vermindert er sie. Übergangsstadien können auftreten. Ordnet man eine Reihe von Verbindungen nach steigendem I-Effekt, so kann Folgendes eintreten. Im Anfange erfolgt die Reaktion mit Einleitung bei *b* und die Geschwindigkeit nimmt in der Reihe ab, bis der I-Effekt hinreichend stark ist, um die Einleitung nach *a* übergehen zu lassen, wobei die Geschwindigkeit wieder zunimmt. Der Fall lässt sich in Ingolds Einteilung einfügen. Baker glaubt auch einen Fall gefunden zu haben (Umsetzung von ω-Halogenacetophenonen

mit Pyridin, Baker 1932), wo die Reaktion bei Abnahme des *I*-Effektes beschleunigt wird (Typus *b*), jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Allzustarker negativer Effekt verursacht Blockierung der Reaktion durch zu feste Bindung des Halogenatoms. Es tritt ein Maximum auf.

Bakers Theorie ist ersichtlich sehr dehnbar. Man darf eine Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Mediums erwarten. Deren Zunahme setzt die Arbeit für Polarisation einer Bindung herab und der Vorgang *a* wird begünstigt. In einigen Fällen wurde auch Wechsel des Mechanismus und damit Änderung des Substituenteneinflusses konstatiert (Baker und Nathan 1935 b).

Substiuenteneinfluss bei Sulfochloriden.

Die Sulfochloridgruppe enthält keine Doppelbindungen, die Schwefel-Sauerstoff-Bindung ist hemipolar und Voraussetzung für mesomeren oder Baker-Nathan-Effekt liegt bei den aliphatischen Chloriden nicht vor, sofern man nicht Strukturen wie etwa



eine Mitwirkung in dem Resonanzhybrid zuschreiben will.

Bezüglich der aromatischen Chloride ist eine derartige Struktur wohl denkbar und vermag deren höhere Geschwindigkeit gegenüber der der aliphatischen zu erklären. Davon abgesehen hat sich keine Veranlassung zur Einbeziehung des mesomeren Effekts in die Diskussion gezeigt.

Unterscheidung zwischen allgemeinem und induktivem Effekt soll nicht vorgenommen werden; entsprechend einem verbreiteten Sprachgebrauche kommt lediglich der zweitgenannte Ausdruck zur Anwendung, obwohl es in einer Anzahl Fälle von rechtswegen heissen sollte allgemeiner Effekt. Der direkte Effekt soll erst im letzten Kapitel besprochen werden.

Zunächst finden wir bei Betrachtung der primären aliphatischen Chloride (s. Fig. 6), dass die Geschwindigkeit (hier wie weiterhin in der Erörterung bei 25°) mit Verlängerung der

Kohlenstoffkette wächst, ohne Anzeichen von Alternierung aufzuweisen. Nebenbei kann festgestellt werden, dass diese primären Chloride in Fig. 5 eine gerade Linie zeigen (gestrichelt), die einer Korrelation zwischen E_A und B entspricht (HINSHELWOOD 1938, RAINE und HINSHELWOOD 1939). Auch fällt auf, dass das Isobutylderivat geringere Geschwindigkeit hat als sowohl das Butyl wie das Propylderivat. In derselben Figur sind die Geschwindigkeiten in 20 %-Aceton eingesetzt. Dabei zeigt sich, dass die Länge der Kohlenstoffkette von geringerem Einflusse ist (Grössere Ähnlichkeit zwischen Kohlenstoffkette und Medium!).

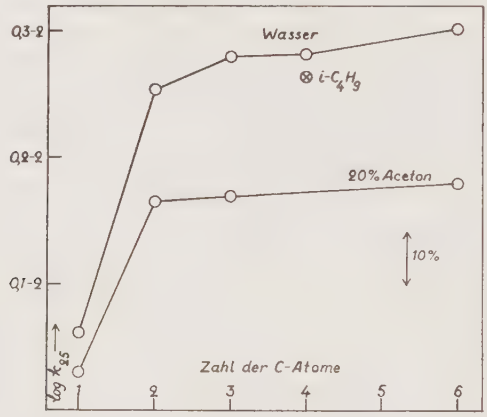


Fig. 6. Hydrolysegeschwindigkeit von primären Sulfochloriden in Wasser und 20 %-Aceton.

Das Versuchsergebnis kann offensichtlich in diesem Falle und, soweit rein wässrige Lösung in Frage kommt, in den meisten Fällen als ein rein induktiver Effekt der elektronenabstossenden Alkylgruppen (+I) aufgefasst werden. Bezüglich des Reaktionsmechanismus machen wir dabei die Voraussetzung, dass Elektronenverschiebung zum Chloratom hin die Reaktion begünstigt. Doch finden sich einige sehr wichtige Ausnahmen.

Da Einführung einer Methylgruppe in Methansulfochlorid die Geschwindigkeit erhöht (um 55 %), sollte man für zwei Methylgruppen eine weitere Erhöhung erwarten, was aber keineswegs der Fall ist. Die Geschwindigkeit fällt vielmehr um eine Zehnerpotenz ab. Leider fehlt das nächste Glied, tert. Butylsulfochlorid. Eine Erklärung dieses Geschwindigkeitsmaximums beim Äthyl-

derivat (das auch die niedrigste Aktivierungsenergie hat) ergibt sich aus dem oben besprochenen BAKERschen Reaktionsmechanismus. Die Einleitung sollte die ganze Zeit über bei *a* liegen und wird vom $+I$-Effekt begünstigt, bis dieser so gross wird, dass Errichtung einer Bindung bei *b* infolge verminderter Anziehung auf die verfügbaren Elektronen des Wassersauerstoffs nicht länger möglich ist.

Das Verhalten bei Substitution durch Chlor spricht gegen eine solche Deutung. Ersatz einer Methylgruppe im Äthansulfochlorid durch Chlor (welches — I-Effekt hat), setzt die Geschwindigkeit um 61 % herab; die gleiche Operation bewirkt bei dem langsamen Dimethyl-methan-sulfochlorid eine Senkung um 58 %. Fig. 7 zeigt dies graphisch. Die eben angeführte Deutung, an-

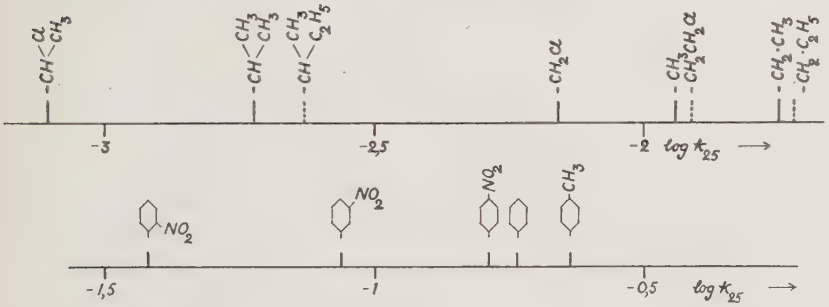


Fig. 7. Hydrolysegeschwindigkeit in Wasser.

fängliches Steigen und nachfolgendes Abnehmen mit wachsendem induktivem Effekt, würde nicht die gefundene Gleichförmigkeit sondern eher eine Umkehrung ergeben.

Das regelwidrige Verhalten fällt besonders in die Augen, wenn man Ersatz von Wasserstoff durch Chlor betrachtet, der bei Methan-sulfochlorid eine geringe, dagegen bei Äthansulfochlorid in α-Stellung eine beträchtliche Senkung der Geschwindigkeit veranlasst. Die Erklärung dürfte entweder mit der Anzahl Wasserstoffatome oder mit rein geometrischen Faktoren zusammenhängen, die unerwartet kleine Geschwindigkeit des Isobutansulfochlorids spricht für beide Umstände.

Im Zusammenhang mit dem Substituenteneinfluss ist in mehreren Fällen als Erklärung die Polarisierbarkeit herangezogen worden, was wohl auch hier geschehen darf. Aufstellung einer

sicheren Rangordnung der Substituenten dürfte nicht einmal hinsichtlich der rein induktiven Effekte möglich sein; meiner Ansicht nach muss eine solche davon abhängen, an welcher Art Gruppe man einen Substituenten einführt. Es ist wohl bekannt, dass der induktive Effekt der Phenylgruppe (schwach $-I$) schwer zu erfassen ist. Er hat sozusagen »amphoteren» Charakter, und es kann die Frage aufgeworfen werden, ob nicht etwas ähnliches, wenn auch weniger stark ausgeprägt, für alle Substituenten gilt. Deren induktiver Effekt würde keine bestimmte Grösse, sondern durch ein Intervall darzustellen sein, und die Grösse des Intervalles liesse sich möglicherweise durch die Polarisierbarkeit des Substituenten charakterisieren. Bei den Sufochloriden mit deren permanenter positiver Ladung am Schwefelatom würden die Substituenten in ungewöhnlich hohem Grade polarisiert und ihr aktueller induktiver Effekt nach der einen Grenze des Intervalles verschoben werden.

Es kann überflüssig erscheinen, über die bereits hier vorliegende grosse Anzahl von Effekten hinaus noch weitere in Betracht zu ziehen; andrerseits verdient eine Schätzung doch vielleicht Interesse. In erster Linie kommen wohl die Bindungen am Schlüsselatom des Substituenten in Frage. Als grober Masstab für die Polarisierbarkeit kann die Bindungsrefraktion gewählt werden. Sie beträgt für die *D*-Linie 1,71 bei C-H, 1,21 bei C-C; für C-Cl erhält man aus Atomrefraktionen nicht die Bindungsrefraktion sondern die gesamte Oktettrefraktion 6.57, welche hier nicht verwendbar ist.

Sieht man von der Bindung C-S ab und summiert die anderen, so findet man 5,13 für Methyl, 4,63 für Äthyl, 4.13 für Isopropyl und 5,36 für Phenyl.

Der induzierte Dipol wendet sein negatives Ende zweifellos gegen das Schwefelatom und bewirkt dadurch eine Verstärkung des induktiven Effektes der Alkylgruppen, die bei Methyl am grössten ist. Diese Verstärkung ist also von gleicher Art wie der Baker-Nathan-Effekt, mit welchem sie sich übrigens nahe berührt.

Eine Kontrolle der Hypothese setzt Kenntnis davon voraus, wie der induktive Effekt variiert und wie man die Addition einander überlagerter Effekte vorzunehmen hat. In Ermangelung einer besseren Vorstellung kann man direkte Superposition der in der

Reihe Methyl bis Isopropyl linear abnehmenden Polarisierbarkeit und des in derselben Reihe verzögert zunehmenden induktiven Effektes (Baker 1939) annehmen. Eine solche Addition ergibt bei geeigneter Wahl des Proportionalitätsfaktors ein Maximum bei Äthyl. Mittels eines passenden jedoch leider nicht nachprüfbaren Wertes für die Polarisierbarkeit der C-Cl-Bindung lassen sich auch Chlorderivate einordnen.

Eine unabhängige Stütze erhält man durch den Vergleich von Benzyl- ($k = 0{,}00855$), Methyl- ($k = 0{,}0115$) und Phenylderivat ($k = 0{,}18$). Entsprechend ihrem $-I$-Effekt wirkt die Phenylgruppe verzögernd, wenn sie in Methansulfochlorid eingeführt wird, dagegen beschleunigend bei Substitution direkt am Schwefel, wobei die starke Polarisierbarkeit sich geltend macht. Die grosse Hydrolysegeschwindigkeit der Sulfaminsäurechloride ($k = 0{,}17$ und $0{,}48$) lässt sich möglicherweise unter dieselbe Erklärung einbegreifen, doch ist die Grösse der Polarisierbarkeit unsicher. Möglichkeit einer Mesomerie kann jedoch nicht geleugnet werden.

Die aromatischen Chloride werden sämtlich rascher hydrolysiert als die rein aliphatischen, und ihre Reihenfolge stimmt sehr gut zu der Annahme einer Begünstigung der Hydrolyse durch positiven induktiven Effekt (Methyl) und Hemmung durch negativen (Nitrogruppe), s. Fig. 7. Erwähnung verdient die Lage des m-Nitro-benzolsulfochlorides zwischen o- und p-Derivat, ein nicht sehr gewöhnliches Verhalten, welches mit Sicherheit gegen einigermassen erhebliche Mitwirkung eines mesomeren Effektes von seiten der Nitrogruppe spricht, da ein mesomerer Effekt von Gruppen in Metastellung nicht vorkommen kann. Bei dem angenommenen Reaktionstypus ist irgend ein mesomerer Effekt von Nitrogruppen auch nicht zu erwarten, weil er negativ ist und deshalb nicht zur Wirkung kommt.

Da eine Nitrogruppe in p-Stellung im Benzolsulfochlorid die Geschwindigkeit um 11 % herabsetzt, sollte man als Folge ihrer Einführung in Benzylsulfochlorid eine sehr unbeträchtliche Geschwindigkeitsabnahme erwarten, statt dessen steigt die Geschwindigkeit auf mehr als das Vierfache, was unerklärlich erscheint und geeignet ist, das Vertrauen zu der im Vorstehenden auf bedeutend geringere Geschwindigkeitsunterschiede begründeten Überlegung zu erschüttern. Dass diese aber trotzdem be-

rechtigt ist, findet eine Stütze in der deutlichen wenn auch ihrer Natur nach schwererklärlichen Regelmässigkeit der Geschwindigkeiten, und es ist auch weiter zu beachten, dass p-Nitrobenzylsulfochlorid bei Änderung des Lösungsmittels eine extreme Abhängigkeit vom Medium gezeigt hat.

Versuche mit Wechsel des Lösungsmittels.

Eine repräsentative Auswahl von Chloriden wurde auch in Gemischen von Aceton und Wasser untersucht, desgleichen liegen einige orientierende Versuche in Wasser-Dioxan vor, welche qualitativ gleichartige Mediumabhängigkeit zeigen. Bezüglich der genauen Zusammensetzung der Gemische sei auf Tab. 2 S. 24 verwiesen.

Da bei niedriger Wasserkonzentration alle Verbindungen sehr langsam hydrolysiert werden, ist nur die rascheste bis zu 1,9 % Wasser herab untersucht worden.

Aus Tab. 13 geht hervor, dass die Geschwindigkeit bei geringem Wassergehalt proportional der Potenz 2,5 der Wasser-

Tab. 13.

% Aceton	Wasser Mol/l	k	$1\,000 \cdot k/c^2$	$1\,000 \cdot k/c^{2,5}$	$1\,000 \cdot k/c^3$
98	0,848	0,000626	0,87	0,95	1,03
97	1,401	0,00220	1,12	0,95	0,80
94	2,51	0,0110	1,75	1,10	0,69
90	4,68	0,0474	2,16	1,00	0,46

konzentration c verläuft. Daraus kann nichts anderes geschlossen werden, als dass mehrere Wassermolekeln für die Reaktion notwendig sind, ein Verhalten, das sich bei allen bisher ausgeführten Hydrolyseversuchen in Aceton wiederfindet. Zum Vergleich kann angeführt werden, dass sich aus den Arbeiten von Read und Taylor (1939) die Potenzen 1,8, 2,0, 2,2 und 2,4 bei der Hydrolyse von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert. Butylbromid in 90 und 95 % Aceton berechnen. Aus derartigem Verhalten bei der Hydrolyse des Benzhydrylchlorids schliessen Farinacci und Hammett (1937), dass die Reaktion polymolekular verlaufe, während Bateman, Hughes und Ingold (1938) betonen, dass die Reaktion als monomolekular (S_N1) zu bezeichnen sei, obgleich Solvatation notwendig sei.

Eine Entscheidung über den Reaktionsmechanismus (S_N1 oder S_N2) kann noch nicht gefällt werden, doch deutet der Substituenteneinfluss auf primäre Dissoziation der S-Cl-Bindung unter Mitwirkung des Lösungsmittels (S_N1). Wegen des Fehlens spezifisch hemmender Wirkung der Chloridionen hat ein eventuelles positives Ion nur kurze Lebensdauer.

Versuche mit höherem Wassergehalt haben gezeigt, dass die verschiedenen Sulfochloride sich hochgradig individuell verhalten.[1] Da diese Erscheinung bereits früher zwar beobachtet, aber nur vereinzelt, entweder an nur wenigen Verbindungen oder mit nur ein paar Lösungsmittelgemischen studiert worden ist, wurde eine systematische Untersuchung über Variation des Mediums vorgenommen.

Fig. 8 stellt *log k* als Funktion von Gewichtsprozent Aceton dar. Zum Vergleich wurde ein Doppelpfeil eingezeichnet, der einer Verdoppelung der Geschwindigkeit entspricht. Die Abkürzungen bedeuten: *p-n-b* p-Nitro-benzylsulfochlorid, *p-t* p-Toluolsulfochlorid, *p-n* p-Nitro-benzolsulfochlorid u. s. w. Werte für 25 % Dioxan (4 Werte) sind durch ein Kreuz (×) bezeichnet; diese scheinen einer etwas niedrigeren Acetonkonzentration vergleichbar zu sein. Der Effekt ist analog.

Wie ersichtlich, schneiden die Kurven einander, die erhaltene Reihenfolge kehrt sich bei Veränderung des Mediums oft um. So ändert sich z.B. die Folge $p\text{-}t > Bz > p\text{-}n$ bereits in 20-% Aceton und auch die Anordnung Äthyl > Methyl > Chlormethyl wird bei Extrapolation bis etwa 60 % Aceton eine andere. Benzyl- und p-Nitro-benzylderivat nehmen gleiche Geschwindigkeit erst für »negative Acetonkonzentration» an (bei höherer Dielektrizitätskonstante als der des Wassers ?). Die Kurven haben gemeinsamen Typus, sie lassen sich darstellen durch die Formel

$$log\ k = log\ k_0 + a \cdot (D_0 - D) + \varphi\,(Medium), \qquad (8)$$

die nur eine frei wählbare Konstante a enthält; k_0 ist die Geschwindigkeitskonstante in reinem Wasser, D_0 die Dielektrizitäts-

[1] Es verdient bemerkt zu werden, dass einige orientierende Versuche mit Benzyl- und p-Nitrobenzyl-chlorid im Princip gleiches Verhalten zeigten.

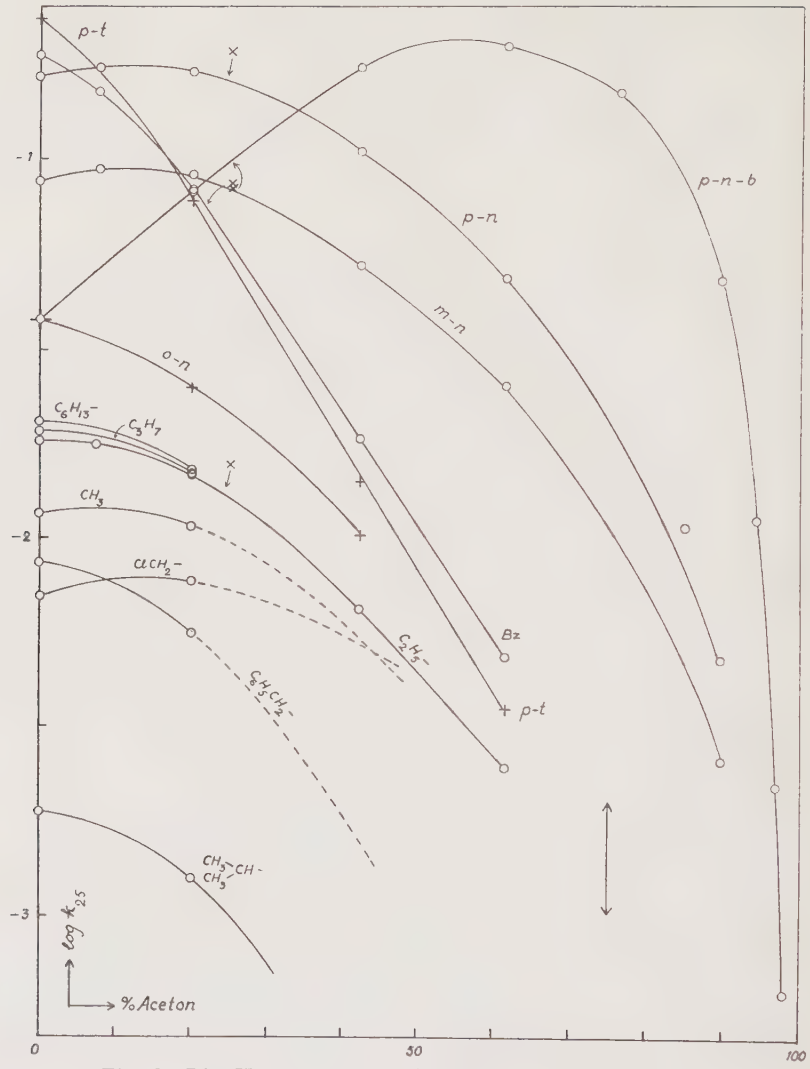


Fig. 8. Die Hydrolysegeschwindigkeit als Funktion des Acetongehalts. Abkürzungen s. im Text.

konstante des Wassers und D die des Gemisches, und φ eine allen Chloriden gemeinsame Funktion des Mediums. Wenn der Dielektrizitätskonstanten irgend ein Einfluss zukommt, sollte man eher das Auftreten ihres inversen Wertes in der Formel erwarten, aber der lineare Verlauf mit D gilt für das Versuchsmaterial innerhalb des gesamten Intervalls bis hinauf zu 90 % Aceton.

Auch HARNED und SAMARAS (1932) haben bei der Hydrolyse von Äthyl-ortho-formiat in wechselndem Medium linearen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstanten gefunden.

Um die individuelle Abhängigkeit vom Medium frei von dem unbekannten allgemeinen Einflusse untersuchen zu können, wurde in Fig. 9 gegen D als Abscisse $y = log\ k - log\ k_0 - \varphi(Medium)$ eingezeichnet. Als willkürliches Mass dieser Funktion wurde $log\ k - log\ k_0$ für p-Nitro-benzolsulfochlorid gewählt. Man findet

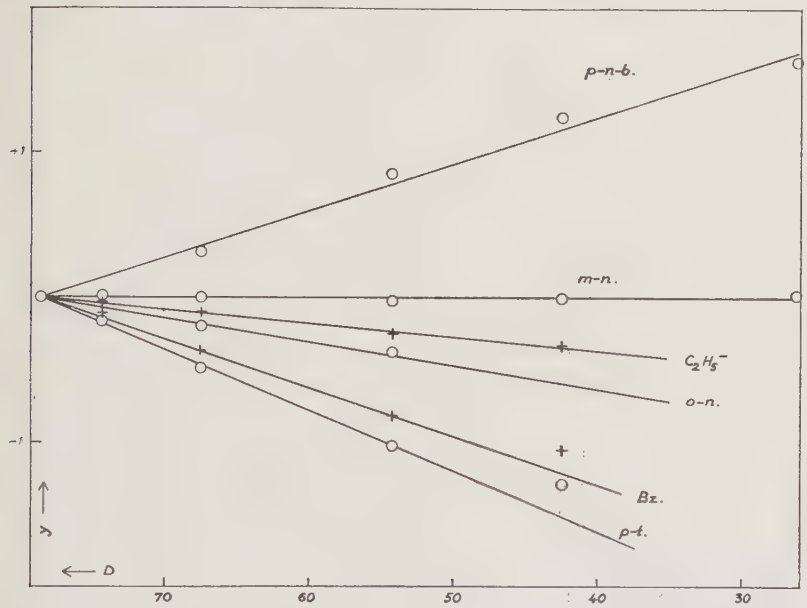


Fig. 9. Hydrolysegeschwindigkeit als Funktion der Dielektrizitätskonstante des Mediums und auf einen gemeinsamen Ausgangspunkt in reinem Wasser reduziert, bezogen auf die von p-Nitro-benzolsulfochlorid.

eine im ganzen gute Linearität; sieht man von den beiden schlechten Punkten unten rechts ab, so beträgt die Übereinstimmung durchschnittlich 5,5 % in einem mehr als zwei Zehnerpotenzen umfassenden Gebiete.

Die längs der Abscissenachse liegenden Punkte gehören dem m-Nitro-benzol-sulfochlorid zu, die Übereinstimmung mit dem Paraderivate ist verblüffend gut.

Dass gerade die Dielektrizitätskonstante das bestimmende Moment ist, folgt natürlich nicht, es kann auch eine parallel mit

dieser variierende andere Eigenschaft des Lösungsmittels sein, aber jedenfalls eignet sie sich für empirische Darstellung, und die in Fig. 8 enthaltenen gestrichelten Verlängerungen der Kurven auf Grund der Dielektrizitätskonstanten sind zweifellos berechtigt.

Tab. 14 enthält eine Anzahl Werte von $10^4 . a$ der Formel (8), die in etwas verschiedener Weise berechnet sind. In Kolumne I stehen die verlässlichsten Werte, welche teils graphisch aus Fig. 9, teils aus den Geschwindigkeiten in 0 und 20 %-Aceton erhalten wurden, sämtlich bei 25°. In Fig. 10, auf die wir später zurückkommen, sind die Chloride gegen a als Abscisse aufgezeichnet. Kolumne II enthält aus der Geschwindigkeit in Wasser ($D_0 = 82{,}27$) und 42 %-Aceton ($D = 57{,}11$) bei der Temperatur 15° berechnete Werte. Die Temperatur hat also nur geringen oder gar keinen Einfluss auf a, und dies stimmt gut zu der Annahme, dass die individuelle Abhängigkeit vom Medium durch die Dielektrizitätskonstante bestimmt wird. Dagegen ist die allen Chloriden gemeinsame Änderung in der Form der Kurvenscharen gross. Die Geschwindigkeit des als Bezugssubstanz gewählten p-Nitrobenzolsulfochlorids sinkt bei Übergang von Wasser zu 42 %-Aceton um 36 % bei 25°, aber nur um 13 % bei 15°. Genauer gesagt: bei Erniedrigung der Temperatur von 25° auf 15° wächst der Ausdruck $\log k - \log k_0$ um 0,1942, wogegen die mit $(D_0 - D)$ multiplizierte Änderung von a von der Grössenordnung 0,02 ist und nahezu in die Fehlergrenzen fällt. Diese Gleichförmigkeit in der Temperaturabhängigkeit der Mediumempfindlichkeit deutet darauf hin, dass die individuelle Mediumempfindlichkeit mit einer Eigenschaft des Mediums zusammenhängt, nicht aber mit einer temperaturabhängigen Wechselwirkung zwischen Medium und Chlorid, wie z.B. einer von der Struktur abhängigen Solvatisierung. Eine solche muss aller Wahrscheinlichkeit nach von der Temperatur abhängen, und zwar in ungleichem Masse für verschiedene Chloride. Dass eine solche Solvatisierung für das individuelle Verhalten verantwortlich sein sollte, darf übrigens schon deswegen als unwahrscheinlich betrachtet werden, weil die Mediumabhängigkeit der verschiedenen Chloride derselben Gleichung folgt.

Da Abhängigkeit vom Medium eher für die Aktivierungsenergie als für die Geschwindigkeit selbst zu erwarten ist, sollte man

Tab. 14.

Nach verschiedenen Methoden berechnete Werte von $10^4 \cdot a$.

R	I	II	III	IV	V	VI	VII
p-$O_2N \cdot C_6H_4CH_2$-	+ 325	+ 329	+ 126	+ 41		+ 254	— 590
$ClCH_2$-	+ 24			+ 48			
p-$O_2N \cdot C_6H_4$-	(0)	(0)	(0)	(0)	— 113	(0)	(0)
m-$O_2N \cdot C_6H_4$-	0	— 11		+ 25		+ 45	— 30
CH_3-	— 43			+ 67	— 44	+ 24	
C_2H_5-	— 95	— 118	— 55	+ 9	— 104	+ 153	— 420
n-C_3H_7-	— 115			— 1	— 114		
n-C_6H_{13}-	— 125						
o-$O_2N \cdot C_6H_4$-	— 163	— 166		— 50	— 163	+ 24	— 270
i-C_3H_7-	— 176			— 18			
$C_6H_5CH_2$-	— 181			— 10			
C_6H_5-	— 335	— 345	— 180	— 55		+ 47	— 280
p-$CH_3C_6H_4$-	— 420	— 424		— 14		+ 19	— 100

einen konstanten Wert für $a \,.\, T$ statt für a erhalten. Eine so geringfügige Temperaturabhängigkeit lässt sich innerhalb des engen untersuchten Temperaturgebietes nicht mit Sicherheit feststellen; eine Tendenz dazu kann möglicherweise vermutet werden.

Kolumne III in Tab. 14 enthält aus Wasser und 25 %-Dioxan ($D = 56{,}07$) berechnete Werte. Diese sind ersichtlich wesentlich kleiner, und das Bestimmende ist also nicht die makroskopische Dielektrizitätskonstante, doch kann es eine Funktion von dieser sein. Bekanntlich ist es nicht richtig, bei Abständen von der Grösse der Molekeldimensionen mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten zu rechnen (INGOLD 1931), und weiter ist zu beachten, dass diese bei Dioxan wegen vollständiger Kompensation der beiden starken Dipole der Molekel sehr niedrig ist. In der Umgebung der reagierenden Molekeln ist partielle Orientierung der Dioxanmolekel wohl denkbar, und da dies einen Zuschuss zu der scheinbaren Dielektrizitätskonstanten geben sollte, würde der Unterschied zwischen Wasser und Dioxan kleiner werden als erwartet.

Da nun die empirische Prüfung das Resultat gezeitigt hat, dass $\log k$ einen zur Dielektrizitätskonstanten des Mediums proportionalen Term enthält, und man sonach eine von diesem abhängige Störung des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit oder richtiger der formellen Zerlegung der Geschwindigkeit in zwei Parameter E_A und B vermuten darf, ist es von Interesse zu sehen,

ob die Abweichung von einer gewünschten Konstanz von B (s. Tab. 12 S. 45) durch Berücksichtigung des Terms $a \cdot (D_0 - D)$ zum Verschwinden gebracht werden kann.

Auf den ersten Anblick kann es richtiger erscheinen, gemäss einer von EVANS und JENKINS (1940) aufgestellten Relation $E = E_B + E_x/D$ einen zu $1/D$ proportionalen Term in $log\ k$ einzuführen.[1] In unserem speziellen Falle nützt eine Beziehung dieses Typus nicht viel. Wie aus dem folgenden Kapitel hervorgehen wird, verläuft der theoretisch berechnete Mediumeinfluss näherungsweise linear mit $1/D$, aber die elektrostatischen Effekte verschwinden bei unendlicher Dielektrizitätskonstante nicht. Aus gleichem Grunde soll nicht das experimentell gefundene E_A, sondern dafür B betrachtet werden, das im Idealfalle konstant ist und hier nur deswegen als variabel angenommen wird, weil E selbst von der Temperatur abhängt, wodurch bei Zerlegung der Geschwindigkeit in einen temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Parameter eine Entstellung verursacht wird. Es sei erwähnt, dass ein Zusammenhang zwischen gefundenem Stosszahlfaktor bei bimolekularen Reaktionen und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bereits von MOELWYN-HUGHES (1936) aufgestellt worden ist, vgl. auch HÜCKEL (1936).

Gestützt auf die im Vorstehenden behandelten empirischen Resultate können wir schreiben $log\ k = log\ k_i - a \cdot D$, wo a hinsichtlich seiner Grösse vorläufig unbestimmt, k_i eine von D unabhängige fiktive Grösse ist. Diese kann sich allerdings mit dem Medium ändern, dann aber in gleicher Weise für alle Verbindungen. Die folgende Ableitung soll nur auf die Vergleichung von zwei Verbindungen im selben Medium angewendet werden.

Dabei wollen wir folgende Gleichung, die sich den Versuchen gleich gut anpasst, vorziehen, weil sie den Mediumeinfluss in die Aktivierungsenergie verlegt

$$log\ k = log\ k_i - 293 \cdot a \cdot D/T.$$

---

[1] Wird in Fig. 9 als Abscisse $1/D$ statt D eingeführt, so ergeben sich gegen die Achse konkave Kurven, die bis zu 42 %-Aceton als einigermassen geradlinig angesehen werden dürfen. Ersetzen wir in Gl. (8) den Term $-a \cdot D$ durch $+ b \cdot 1/D$, so nimmt b den Wert $a \cdot D^2 \simeq 5000 \cdot a$ an.

Die aus einem kleinen Temperaturintervall experimentell bestimmte Grösse E_A ist die mit R multiplizierte negative Ableitung von $ln\,k$ nach $1/T$, während das experimentelle B sich aus der Gleichung $B = log\ k - \frac{1}{T}\frac{d\ log\ k}{d(1/T)}$ ergibt. Wir nehmen ferner an, dass $log\ k_i$ sich in zwei temperaturunabhängige fiktive Grössen B_i und E_i zerlegen lässt, welche der Verbindung entsprechen, für welche $a = 0$. Wir erhalten

$$log\ k = B_i - \frac{E_i}{2,3 \cdot R \cdot T} - \frac{293 \cdot a \cdot D}{T},$$

$$\frac{d\ log\ k}{d(1/T)} = -\frac{E_i}{2,3 \cdot R} - 293 \cdot a \cdot D - \frac{293 \cdot a}{T}\frac{d\ D}{d(1/T)}.$$

Für D hat man Giltigkeit folgender Temperaturfunktion gefunden: $log\ D = p - q \cdot T$, was $\frac{d\ D}{d(1/T)} = 2,3 \cdot q \cdot T^2 \cdot D$ ergibt. Bilden wir wie oben die experimentelle Grösse B, so wird

$$B = B_i + 2,3 \cdot 293 \cdot q \cdot D \cdot a.$$

Die Gleichung ist linear, und wir können demnach aus der Variation der gefundenen B-Werte mit Hilfe einer beliebigen Vergleichssubstanz a berechnen. Nach Messungen von Albright (1937) und Åkerlöf (1932) ist für Wasser $log\ D = 2{,}506 - 0{,}00205 \cdot T$, was $B = B_i + 111 \cdot a$ ergibt. In Tab. 14, Kol. IV, finden sich aus B in Tab. 12 berechnete Werte von $10^4 \cdot a$. In Kol. V stehen dieselben Werte um 113 vermindert, um die bei einigen der Verbindungen vorliegende gute Übereinstimmung zwischen den aus der Abhängigkeit von der Temperatur und vom Medium abgeleiteten Werten darzutun. Diese Übereinstimmung besagt auch, dass mittels der Mediumabhängigkeit korrigierte Werte von B konstant werden. Die in der Reihe Methyl-, Äthyl-, Propylderivat gefundene Korrelation zwischen E_A und B verschwindet, und statt der abnehmenden Wertfolge 13,20, 12,56, 12,45 findet man die innerhalb der Fehlergrenze konstanten B_i-Werte 13,67, 13,61, 13,72. Dieses Verhalten kann freilich auf einem Zufalle beruhen, andrerseits aber auch die Ursache einer derartigen Korrelation gerade in der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie liegen.

Für die anderen Verbindungen ist die Übereinstimmung in mehreren Fällen schlecht.

Das Ergebnis eines Vergleichs lässt sich so zusammenfassen: Veränderung der Dielektrizitätskonstanten durch Variation des Mediums macht mehr oder ebensoviel aus wie Änderung durch Temperaturerhöhung.

Durchführung derselben Rechnung für 42 %-Aceton ($log\ D = 2{,}396 - 0{,}00222 \cdot T$) liefert $B' = B_i' + 83 \cdot a$ und ein Resultat, Kol. VI, das mit dem der vorausgehenden Kolumnen kaum übereinstimmt. Die Ursache davon liegt in der geringen Genauigkeit der verwendeten B-Werte, sie kann weiterhin von der Annahme wesentlicher Bedeutung der Dielektrizitätskonstanten oder auch davon herkommen, dass in den experimentell gefundenen B Unregelmässigkeiten vorkommen, die von anderen Faktoren verursacht sind.

Die letztgenannte Fehlerquelle kann ganz oder zum Teil durch Vergleichung des Parameters B für Versuche in Wasser und in 42 %-Aceton eliminiert werden. Subtrahiert man den zweitgenannten Wert von dem in Wasser, so folgt $B - B' = B_i - B_i' + 28 \cdot a$, worin $B_i - B_i'$ als konstant erwartet werden darf. Mit 4,00 als Wert dieser Differenz (p-Nitrobenzolsulfochlorid) finden wir die in Kol. VII aufgeführten Werte. Der von Äthansulfochlorid weicht wesentlich ab, was andeutet, dass auch so ein ungezwungener Anschluss zwischen aliphatischen und aromatischen Chloriden nicht zustande kommt. Die B-Werte für Nitrobenzylsulfochlorid und Toluolsulfochlorid sind unsicher ($k > 0{,}1$), und damit auch die Berechnung; für die übrigen stimmen die Werte sehr wohl. Hier ist mit einer Fehlergrösse von 50 bis 100 zu rechnen.

Der Umstand, dass so verschiedenartige Methoden, wie sie hier angewendet wurden, nach Vorzeichen und Grösse richtige Werte ergeben, weist darauf hin, dass die eingeführten Voraussetzungen — die individuelle Mediumwirkung beruht auf der Dielektrizitätskonstanten, und deren Temperaturveränderung verursacht fehlerhafte Zerlegung der Geschwindigkeit in Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie — in grossen Zügen richtig ist. Indessen darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Fehlerquellen, namentlich bei Benutzung des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante, von ernster Bedeutung sein können.

Anzumerken ist, dass ein grosser Teil des Materiales sich unter Bakers Hypothese zweier Mechanismen mit verschiedener Einleitung, Polarisation der S-Cl-Bindung oder Bindung des Sauerstoffs einer Wassermolekel, einordnen lässt. Wird als Konsequenz der ersten Entstehung eines grösseren Dipols angenommen, so sollte die Einleitung bei Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante des Mediums auf die andere überzugehen streben, die

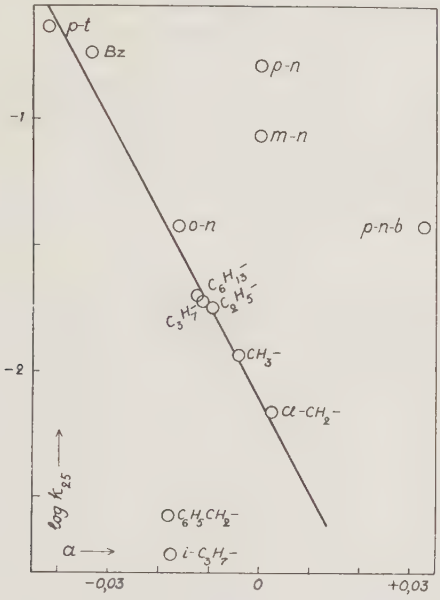


Fig. 10. Hydrolysegeschwindigkeit dargestellt als Funktion der Mediumabhängigkeit. Es liegt kein allgemeiner Zusammenhang vor.

Reaktion nimmt entgegengesetzt polaren Typ an und die häufig vorkommenden Überschneidungen der Kurven in Fig. 8 erklären sich zwanglos. In diesen Falle sollte man indessen eine Korrelation zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Mediumabhängigkeit erwarten: hohe Geschwindigkeit in Wasser, Einleitung bei *a*, stark gehemmt durch niedrige Dielektrizitätskonstante, — kleine Geschwindigkeit, Einleitung bei *a* ganz oder teilweise zu Gunsten von *b* wegfallend, geringe Abhängigkeit vom Medium. Eine solche Korrelation liegt kaum vor. Allerdings fallen in Fig. 10 einige Chloride auf eine Gerade, aber die übrigen streuen ziemlich willkürlich. Auch darf weiterhin, wie später dargelegt werden soll,

bei unverändertem Mechanismus für gewisse Chloride ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Abhängigkeit vom Medium vorausgesehen werden. Gegen die Theorie spricht auch, *dass* die entfernte Nitrogruppe in p-Nitro-benzylsulfochlorid einen so grossen Einfluss hat, *dass* die Abnahme der Dielektrizitätskonstanten in einer Anzahl Fälle die Geschwindigkeit erhöht, und vor allem, *dass* alle Nitrobenzolsulfochloride, die nach dem Substituenteneinflusse die Einleitung bei *a* haben müssen, ihre gegenseitige Ordnung immer beibehalten.

Der Vollständigkeit wegen sei hier auch bemerkt, dass zufolge der Bakerschen Theorie der Substituenteneinfluss zunächst auf den temperaturunabhängigen Parameter wirken soll; infolge dessen müsste zwischen B und $\log k$ Proportionalität oder wenigstens eine Korrelation bestehen. Davon zeigt das Material jedoch nichts.

Zusammenfassend kann man die empirischen Resultate bei fortgesetzter Steigerung des Acetongehaltes wie folgt präzisieren:

1. Die Geschwindigkeit variiert gemäss einem für alle Chloride gemeinsamen Gesetz, welches einen für jedes Chlorid charakteristischen Parameter enthält.
2. Die oft starke individuelle Mediumabhängigkeit kann formell in Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante des Mediums gebracht werden.
3. Bei ausreichender Änderung des Mediums wird in der Regel die Reihenfolge der Geschwindigkeiten umgeworfen, besonders ist das der Fall für ein unsubstituiertes Chlorid und dessen dipolsubstituiertes Derivat.
4. Ist der Substituent ein mit seinem positiven Ende gegen das Reaktionszentrum gerichteter Dipol, so hat das substituierte Chlorid die geringere Geschwindigkeit bei hohem Wassergehalte, für einen entgegengesetzt gerichteten substituierenden Dipol gilt das Umgekehrte.
5. In beinahe demselben Medium, wo ein beschleunigender Substituent zu verzögernder Wirkung übergeht, ändert sich auch der Einfluss eines entgegengesetzt wirkenden Substituenten.

Die zwei letzten Punkte sind bisher nicht diskutiert worden, ergeben sich aber unmittelbar aus Fig. 8 S. 58. Betreffs Punkt 5 sind weitere Belege erwünscht.

KAPITEL VII.

Versuch einer elektrostatischen Deutung.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Substituenten hat man mit grossem Erfolge auf eine rein elektrostatische Wirkung der Dipole der Substituenten zurückführen können (s. WESTHEIMER 1940). Auch ihre Abhängigkeit vom Medium scheint hinsichtlich Reaktion zwischen Ionen (SVIRBELY und LANDER 1939) sowie zwischen einem Ion und einer ungeladenen Molekel (EVANS und JENKINS 1940) eine Erklärung dahin zuzulassen, dass sie hauptsächlich durch die Dielektrizitätskonstante des Mediums bedingt ist, während nichtelektrische Kräfte eine untergeordnete Rolle spielen. Doch lässt sich denken, dass diese letztgenannten bei Reaktionen zwischen ungeladenen Molekeln in höherem Grade störend wirken, weil in diesem Falle die elektrischen Kräfte lediglich von Dipolen herrühren und deshalb schwächer sind.

Man kann sich fragen, ob die Berücksichtigung lediglich von elektrischen Faktoren bei Berechnungen der Mediumabhängigkeit der Geschwindigkeit völlig ausreichend ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeit in engstem Zusammenhang mit der Aktivität der reagierenden Stoffe steht, vermögen Untersuchungen über Abhängigkeit der Aktivität vom Medium einen Fingerzeig zu geben. Gemische von dipolhaltigen Stoffen mit Benzol sind von MARTIN (1937) studiert worden; dabei schien die Aktivität der Dipolsubstanz hauptsächlich durch die Dielektrizitätskonstante des Gemisches bedingt zu sein. Andrerseits hat HILDEBRAND (1936) bei Lösungen von Nitrobenzolen Abweichungen vom Verhalten idealer Lösungen gefunden, für die sich keine einfache Erklärung geben liess. Symmetrisches Tri-nitrobenzol wich vom idealen Verhalten beträchtlich stärker ab als die drei Dinitrobenzole, welche übrigens, auffallend genug, sich einander gleich verhielten.

Die wenigen Versuche in Dioxan-Wasser beweisen, dass es jedenfalls nicht die makroskopische Dielektrizitätskonstante ist, was bei der Hydrolyse von Sulfochloriden die bestimmende Mediumfunktion darstellt; ein Versuch zur Deutung der Mediumabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit auf Grund der Dielektrizitätskonstante des Mediums kann jedoch immerhin Interesse bieten.

Wenn die — eventuell solvatisierte — Sulfochloridgruppe zerfällt, muss sie einen kritischen Zustand maximalen Energieinhaltes durchlaufen. In diesem kritischen Komplex hat die Sulfochloridgruppe sicherlich ein anderes und wahrscheinlich grösseres Dipolmoment als im Normalzustand. Die Aktivierungsenergie lässt sich zerlegen in einen für alle Verbindungen gleich gross angenommenen nichtelektrischen Teil und einen elektrischen, welcher gleich ist dem Arbeitsunterschied für Aufladung des Dipols der Sulfochloridgruppe im kritischen und im Normalzustand. Dieser Unterschied wird bestimmt durch dipolenthaltende Substituenten, durch das umgebende Medium und die Form der Molekel. Auf die Annahme, dass die betrachtete Molekel als kugelförmig behandelt werden darf, lässt sich mittels einer von Kirkwood (1934) sowie Kirkwood und Westheimer (1938) durchgeführten Ableitung eine Berechnung begründen. Allerdings haben Westheimer und Kirkwood (1938) auch das Ellipsoid behandelt, jedoch soll hier nur das Kugelmodell, das bei der Wahl der Voraussetzungen grössere Freiheit gestattet, zur Betrachtung kommen.

Kirkwoods Rechnungen haben sich auf die Löslichkeit der Aminosäuren in Alkohol-Wasser-Gemischen anwenden lassen, irgendwelche Störung infolge der Einführung der makroskopischen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wurden dabei nicht beobachtet. Für kurze Abstände kann Rechnen mit einer niedrigeren Dielektrizitätskonstanten angemessen erscheinen (Ingold 1931); in unserem Fall kann dieser Umstand von Bedeutung sein, da unsere Dipole im Gegensatz zu denen der Aminosäuren kleine Abmessungen haben. Dass sie aus rechentechnischen Gründen punktförmig angenommen worden sind, spielt jedoch keine Rolle.

Wir wollen unser Modell so wählen, dass die Radien mit den Valenzen C-Substitutent und C-S in den Sulfochloriden zusammenfallen. Die Dipole der verwendeten Substituenten fallen sehr nahe

in die Valenzrichtung, bezüglich der Sulfochloride fordert eine derartige Annahme eine Motivierung. Im Normalzustand ist das positive Ende des Dipols gegen C gerichtet, und aus den vorhandenen Messungen (MARTIN und PARTINGTON 1936) darf man schliessen, dass er von der Valenzrichtung nur unbeträchtlich abweicht. Im aktiven Zustand dürfte der Dipol nicht in die Valenzrichtung fallen. Wahrscheinlich ist in diesem Falle die Bindung S-Cl stark polarisiert und zugleich das starke Moment einer oder beider S-O-Bindungen teilweise verschwunden. Besteht völlig ungehemmte freie Drehbarkeit, darf man, ohne irgendwelche grössere Fehler zu begehen, mit aus verschiedenen Rotationslagen resultierenden Dipolen rechnen, welche in Richtung der C-S-Valenz liegen. Völlig freie Drehbarkeit ist jedoch nicht vorhanden, wenn andre starke Dipole sich in unmittelbarer Nähe befinden. Einführung eines gewinkelten Dipols verursacht, abgesehen von mässiger Komplikation der Rechnungen, das Eintreten von einem oder zwei nicht im voraus abschätzbaren Parametern in den Ansatz. Ich habe deshalb die Voraussetzung gemacht, dass das Moment im kritischen Komplexe die gleiche Richtung hat wie im Normalzustande.

Theoretisches.

Zu den für KIRKWOODs Ableitung geltenden Voraussetzungen — von denen die für uns wichtigsten die sind, dass die Molekel als Kugel betrachtet wird und im Verhältnis zu den Lösungsmittelsmolekeln grosse Multipolmomente hat — kommen noch die Annahmen, welche wir bezüglich der Dipolverteilung innerhalb der Molekel machen wollen. Wir schreiben ihnen Punktform und Richtung nach oder von dem Zentrum der Molekel zu.

Als Modell wählen wir eine Kugel vom Radius b. Die Dipole μ_2 der Sulfongruppe und μ_1 des Substituenten werden im Abstande r vom Zentrum angenommen und die Radien zu den Dipolen sollen mit einander den Winkel ϑ bilden. Ferner mögen die beiden Dipole in der Richtung des Radius liegen, mit dem positiven Ende nach innen bei positivem Wert von μ. Die Molekel, d. h. die betrachtete Kugel, habe die Dielektrizitätskonstante D_i, das Medium D; das Verhältnis beider sei $\omega = D_i/D$. Als Nullniveau der Berechnungen wählen wir die Aufladungsarbeit der

beiden Dipole, wenn sie sich in einer Umgebung der Dielektrizitätskonstanten D_i in unendlicher Entfernung von einander befinden.

In dieser Umgebung haben zwei Dipole vom Abstand d in der Ebene, welche mit der Verbindungslinie — in einer und derselben Richtung gezählt — die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 bilden, die Energie

$$W_1 = -\frac{\mu_1 \mu_2}{D_i \cdot d^3} (2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2), \qquad (9\,a)$$

welche in r und ϑ ausgedrückt, μ mit Zeichen gezählt, lautet

$$W_1 = \frac{\mu_1 \mu_2}{8 \cdot D_i \cdot r^3} \cdot \frac{\left(1 + \sin^2 \frac{\vartheta}{2}\right)}{\sin^3 \frac{\vartheta}{2}}. \qquad (9\,b)$$

Bei Änderung des Mediums ausserhalb der Kugel von D_i auf D tritt eine Arbeit hinzu, welche nach KIRKWOOD zu schreiben ist

$$W_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{D_i - D}{D_i D} \cdot \frac{1}{b^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) G_n}{b^{2n-2} [1 + n (1+\omega)]}, \qquad (10)$$

wo

$$G_n = \sum_{k=1}^{m} \sum_{l=1}^{m} e_k e_l r_k^n r_l^n P_n (\cos \vartheta_{kl}),$$

was für m Ladungen e im Abstand r vom Zentrum gilt. ϑ_{kl} ist der Winkel zwischen den Radien nach e_k und e_l und P_n sind die Legendreschen Polynome.

Wir berechnen G_n zunächst für Dipole endlicher Ausdehnung, um sodann zu punktförmigen überzugehen. Dazu nehmen wir an, dass μ_1 von den Ladungen $-e'$ und $+e'$ herrührt, μ_2 von den Ladungen $-e''$ und $+e''$, die negativen in der Entfernung r_1, die positiven in der Entfernung r_2 vom Zentrum. Wir finden

$$G_n = (r_1^n - r_2^n)^2 [(e'^2 + e''^2) P_n (1) + 2 e' e'' P_n (\cos \vartheta)].$$

Mit Rücksicht auf $(r_1 - r_2) \cdot e = \mu$ finden wir für $r_1 = r_2$

$$G_n = (\mu_1^2 + \mu_2^2) \cdot n^2 r^{2n-2} P_n (1) + 2 \mu_1 \mu_2 n^2 r^{2n-2} P_n (\cos \vartheta).$$

Wir setzen $r/b = \sqrt{x}$ und $\cos\vartheta = \alpha$, führen den Wert von G_n in Gleichung (10) ein und erhalten

$$W_2 = -\frac{1}{2b^3 D_i}(1-\omega)\left[(\mu_1^2+\mu_2^2)\,S_d(x,1)+2\,\mu_1\mu_2\,S_d(x,\alpha)\right], \quad (11\text{ a})$$

$$\text{wo} \qquad S_d(x,\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)\cdot n^2\cdot x^{n-1}\cdot P_n(\alpha)}{1+n(1+\omega)}. \quad (11\text{ b})$$

S_d kann allerdings Term für Term summiert werden, konvergiert jedoch nur für kleine Werte von x schnell; bei grösseren (ungefähr $x > 0{,}25$) kann Summierung vorteilhafter sein. Man kann leicht zeigen, dass

$$\int_0^x \left[\frac{1}{x}\int_0^x S_d(x,\alpha)\,dx\right]dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)\cdot x^n\cdot P_n(\alpha)}{1+n(1+\omega)} = S(x,\alpha). \quad (12)$$

$S(x,\alpha)$ ist von KIRKWOOD und WESTHEIMER summiert und als Entwicklung nach Potenzen von ω unter Vernachlässigung der Potenzen, die höher sind als die erste, ausgedrückt worden:

$$S(x,\alpha) = S_0(x,\alpha) + \omega\,[S_1(x,\alpha) - S_0(x,\alpha)] + \cdots,$$

$$\text{wo} \qquad S_0(x,\alpha) = \frac{1}{p}; \quad p = \sqrt{1-2\,\alpha\,x+x^2},$$

$$S_1(x,\alpha) = \frac{1}{x}\,ln\frac{p+x-\alpha}{1-\alpha}.$$

Durch Differentiation von Gl. (12), Multiplikation mit x und abermalige Differentiation sowie Entwicklung nach ω erhält man

$$S_d(x,\alpha) = \frac{\partial S_0}{\partial x} + x\cdot\frac{\partial^2 S_0}{\partial x^2} + \omega\left[\frac{\partial S_1}{\partial x} - \frac{\partial S_0}{\partial x} + x\frac{\partial^2 S_1}{\partial x^2} - x\frac{\partial^2 S_0}{\partial x^2}\right] + \cdots.$$

Multiplikation mit $(1-\omega)$ und Einsetzung der Werte der Abgeleiteten gibt

$$(1-\omega)\cdot S_d(x,\alpha) = \frac{x+\alpha}{p^3} - \frac{3x(1-\alpha^2)}{p^5} +$$

$$+\,\omega\left[\frac{1}{x^2}\,ln\frac{p+x-\alpha}{1-\alpha} - \frac{1}{xp} - \frac{3x+\alpha}{p^3} + 2\cdot\frac{3x(1-\alpha^2)}{p^5}\right] + \cdots \quad (13)$$

Im Spezialfalle $\alpha = +1$ nimmt der erste Term der Klammer den Wert $-\frac{1}{x^2}\,ln(1-x)$ an.

Die Aufladungsarbeit des kritischen Komplexes lässt sich in gleicher Weise berechnen und ergibt sich, wenn in den vorstehenden Formeln (9) und (11) μ_2 durch das Moment der Sulfochloridgruppe im kritischen Zustand ersetzt wird, das wir zu $\beta \cdot \mu_2$ annehmen. Wir erhalten eine Arbeit $W_{1x} = \beta \cdot W_1$, welche der gegenseitigen Energie der Dipole in einem Medium der Dielektrizitätskonstante D_i enspricht, sowie eine Arbeit W_{2x}, die sich ergibt, wenn in Gl. (11) μ_2 durch $\beta \cdot \mu_2$ ersetzt wird. Dazu kommt die Arbeit W_0 für Aufladung des Sulfochloriddipols von μ_2 auf $\beta \cdot \mu_2$ in der Umgebung mit der Dielektrizitätskonstanten D_i.

Somit wird der elektrostatische Teil der Aktivierungsarbeit pro Molekel

$$W_0 + W_{1x} + W_{2x} - W_1 - W_2 = W_0 + W. \tag{14}$$

Solange wir nur substituierte und unsubstituierte Verbindungen vergleichen und keine Absolutberechnungen der Geschwindigkeiten anstellen, spielt die Grösse von W_0 keine Rolle, und wir werden weiterhin in diese auch den nichtelektrischen Teil der Aktivierungsenergie einbeziehen. Wir setzen

$$log\ k = B_0 - \frac{W_0}{2{,}3 \cdot k \cdot T} - \frac{W}{2{,}3 \cdot k \cdot T}, \tag{15}$$

wo k Boltzmanns Konstante $1{,}371.10^{-16}$ erg/Grad ist.

Mittels Gl. (9), (11), (14) und (15) erhalten wir

$$log\ k = B_0 - \frac{W_0}{2{,}3 \cdot k \cdot T} + \frac{\beta - 1}{2{,}3 \cdot k \cdot T \cdot D_i\, b^3} \times$$

$$\left[-\frac{\mu_1 \mu_2}{8\, x^3} \cdot \frac{1 + \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{\sin^3 \frac{\vartheta}{2}} + \frac{\beta + 1}{2} \mu_2^{\,2} (1 - \omega)\, S_d(x, 1) + \mu_1 \mu_2 (1 - \omega)\, S_d(x, \alpha) \right] \tag{16}$$

Der erste Term in der Klammer liefert den Substituenteneinfluss »in Reinkultur», der zweite den allen Chloriden gemeinsamen Mediumeinfluss und der dritte diejenige Änderung des letztgenannten, welche der Substituent bewirkt.

Für $\mu_1 = 0$ (nichtsubstituierte Verbindung) ergibt Gl. (16)

$$log\ k = B_0 - \frac{W_0}{2{,}3 \cdot k \cdot T} + \frac{(\beta^2 - 1)\, \mu_2^{\,2} (1 - \omega)\, S_d(x, 1)}{2{,}3 \cdot k \cdot T \cdot b^3 \cdot D_i \cdot 2}. \tag{17}$$

Subtrahiert man (17) von (16), so erhält man diejenige Geschwindigkeitserhöhung $\Delta \log k$, welche der Substituent verursacht,

$$\Delta \log k = \frac{(\beta - 1)\,\mu_1\,\mu_2}{2{,}3 \cdot \boldsymbol{k} \cdot T \cdot D_i \cdot b^3} \left[-\frac{1}{8\,x^{\frac{9}{2}}} \cdot \frac{1 + \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{\sin^3 \frac{\vartheta}{2}} + (1 - \omega)\, S_d\,(x, \alpha) \right] \quad (18)$$

Diese Gleichung gilt auch, wenn sich B_0 und W_0 mit dem Medium ändern, nur müssen sie im gleichem Medium für beide Chloride gleich sein.

Die uns interessierende Funktion $(1 - \omega) S_d$ lässt sich für kleine Werte ω in der Form darstellen (s. Gl. (13))

$$(1 - \omega)\, S_d\,(x, \alpha) = L + M \cdot \omega.$$

L und M sind berechnet und in Fig. 11 aufgenommen worden. L bedeutet den Wert der Funktion für unendliche Dielektrizitätskonstante; da die Funktion bei $\omega = 1$ gleich Null wird, zeigt L auch die gesamte Änderung bei Übergang der Dielektrizitäts-

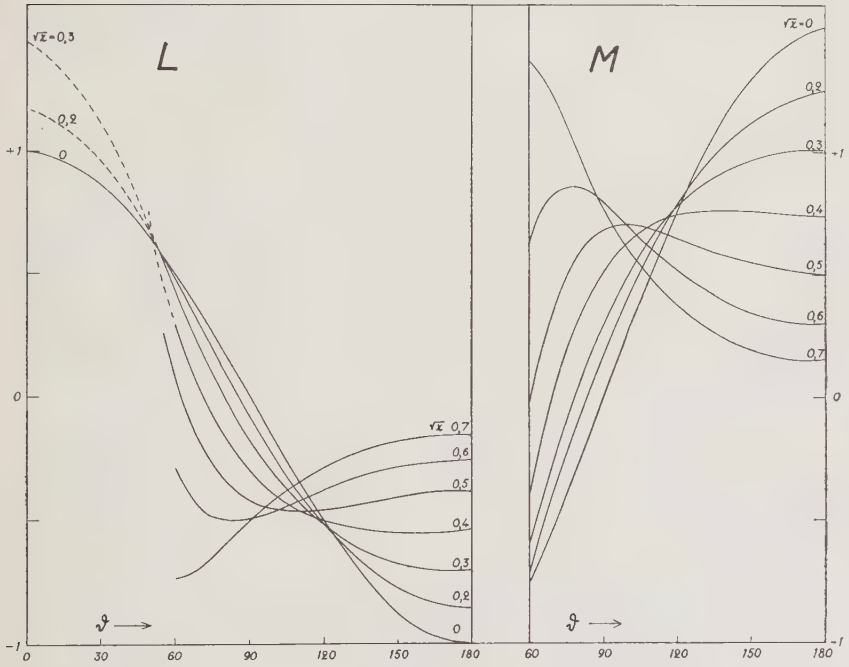


Fig. 11.

konstanten von $D = D_i$ in $D = \infty$ an. Wie man sieht, ist der Wert endlich und in hohem Grade von x abhängig. M gibt die Abgeleitete der Funktion bei kleinen ω an, sein Wert liegt meist in der Nähe von $-1{,}5 \cdot L$. Das bedeutet, dass die Funktion mit wachsendem ω schneller gegen Null geht als die Linearität mit $1/D$ fordert. — Die experimentell gefundene Linearität mit D bedeutet Abweichung in derselben Richtung. — Um den berechneten Mediumeinfluss darzustellen kann entweder L oder M verwendet werden; aus der zwischen beiden bestehenden Proportionalität folgt, dass ω nicht notwendigerweise klein sein muss, damit die auf M begründeten Überlegungen qualitativ in Kraft bleiben.

Im Folgenden werden die Werte der Funktion für einige endliche ω bei $\sqrt{x} = 0{,}5$ und $\alpha = \pm 1$ angeführt:

$\omega =$	0	0,5	1	1,5	2
$(1-\omega)\cdot S_d(0{,}25, +1) =$	+2,963	+1;122	0	−0,758	−1,306
$(1-\omega)\cdot S_d(0{,}25, -1) =$	−0,384	−0,166	0	+0,127	+0,227

Auch einige Werte von L und M für $\alpha = +1$, die nicht aus der Figur hervorgehen, seien mitgeteilt:

$\sqrt{x} =$	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$L =$	+1,00	1,18	1,45	1,96	2,96	5,15	11,63
$M =$	−1,50	−1,79	−2,25	−3,13	−4,88	−8,83	−19,82

Unter der Voraussetzung, dass Molekelradius b und Grösse x sich gleichzeitig so ändern, dass der Abstand zwischen Kugeloberfläche und Dipol $(= b - b\sqrt{x})$ konstant bleibt, beeinflusst die Wahl des Modells den zweiten Term in der Klammer von Gl. (16) und somit die berechnete Mediumwirkung auf eine *unsubstituierte* Verbindung nicht wesentlich. Wir können Gl. (17) schreiben

$$log\ k = log\ k_0 + t\,(1-\omega)\cdot S_d(x, 1)/b^3 \approx log\ k_0 + t\,(L + M\cdot\omega)/b^3\,,$$

wo k_0 die Geschwindigkeit in dem Medium mit $\omega = 1$ und t eine positive Konstante ist. Für $b - b\sqrt{x} = 1$ finden wir folgende relative Werte:

$\sqrt{x} =$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$L/b^3 =$	0,602	0,496	0,423	0,370	0,332	0,303
$-M/b^3 =$	0,918	0,772	0,675	0,610	0,565	0,535

Der Abfall ist sicher stärker als er bei einem richtigeren Modell sein würde. — Die Vergrösserung des Modellradius bewirkt grössere Abnahme der berechneten Mediumabhängigkeit als wahrscheinlich auftreten kann, wenn beispielsweise an dem der SO_2Cl-Gruppe abgewendeten Ende der Molekel eine CH_2-Gruppe eingeführt wird. — Jedenfalls darf festgestellt werden, dass die Wahl des Molekelradius unter der oben angegebenen Voraussetzung nicht kritisch ist und es deshalb erlaubt sein dürfte, bei Vergleichung zweier Verbindungen von nicht völlig übereinstimmender Grösse denselben Molekelradius anzuwenden.

Diejenige Änderung der Mediumabhängigkeit einer *substituierten* Verbindung dagegen, welche durch den letzten Term in Gl. (16) ausgedrückt wird und bei Vergleichung zweier Verbindungen in Gl. (18) allein zur Geltung kommt, ist gegen die Wahl des Modells sehr empfindlich. Anstatt wie vorher zu wachsen, eine Zunahme welche durch das gleichzeitige Anwachsen von b kompensiert wird, nimmt die Funktion $S_d(x, \alpha)$ mit steigendem x ab — s. Fig. 11, L und M für grosse Winkel — und der Fehler durch zu grossen Molekelradius tritt stärker hervor.

Das Kugelmodell schliesst einen nicht geringen Teil des Lösungsmittels ein, und das hat zur Folge, dass der berechnete Mediumeffekt zu klein ausfällt.

Anwendung.

Zunächst untersuchen wir, wie $\Delta \log k$, der Geschwindigkeitsunterschied zwischen substituierter und nichtsubstituierter Verbindung, mit dem Medium variiert, und schreiben der Kürze wegen Gl. (18)

$$\Delta \log k = p \cdot \mu_1 (-q + L + M \cdot \omega). \tag{19}$$

Darin sind p und q positive Grössen, L und M stehen in Fig. 11, ω ist immer positiv und nimmt mit steigendem Acetongehalt zu. Differentiation nach ω ergibt

$$\frac{d(\Delta \log k)}{d\omega} = p \cdot M \cdot \mu_1. \tag{20}$$

Positiver Wert dieses Differentialquotienten besagt, dass die Geschwindigkeit bei Erhöhung des Acetongehaltes für die substi-

tuierte Verbindung langsamer abnimmt als für die nichtsubstituierte.

Eine Schätzung des Verhältnisses r/b lässt sich auf Grund eines ebenen Molekelmodells vornehmen. Der Kugelradius wird so gewählt, dass die Kugel die Wirkungssphäre des Sulfochloridchlors berührt; ihren Mittelpunkt verlegen wir bei den aromatischen Verbindungen in die Mitte des Benzolkerns, bei den aliphatischen an eine solche Stelle, dass die Kugel beide Enden der Molekel berührt.

Es wurden folgende von PAULING (1940) entnommene Atombindungsradien in Å-Einheiten verwendet

H: 0,30, C: 0,77, N: 0,70, O: 0,66, S: 1,04, Cl: 0,99.
Abstand C-C in aromatischer Bindung: 1,39.

Die aus der gleichen Quelle stammenden van der Waalsschen Radien sind 1,8 für Cl und 2,0 für CH_3.

Den Dipol der Sulfochloridgruppe legen wir in dem Abstand 1,0 ÅE vom Zentrum des Schwefelatoms auf die Verlängerung der C-S-Bindung, d. h. ungefähr mitten zwischen Chloratom und Schwefelatom. (Da das Moment der Gruppe die Resultante mehrerer Momente ist, wäre vielleicht eine Lage näher bei S vorzuziehen). Seine Entfernung vom Kugelzentrum ist r. Dadurch wird r allerdings nicht völlig identisch mit dem Abstand zum Dipol des Substituenten, doch sind die Unterschiede meist klein und korrektere Behandlung würde im wesentlichen nur zu umständlicherer Rechnung führen.

Tab. 15 enthält die geschätzten Werte von Kugelradius b und Abstand r zwischen Molekelzentrum und Dipol, beide in ÅE, ferner das Verhältnis $r/b = \sqrt{x}$, den Winkel ϑ zwischen den Radien zu den Dipolen, aus diesen Daten berechnete Werte von M, das substituierende Dipolmoment μ_1 (in Debye) sowie das Produkt $M \cdot \mu_1$, welches ein relatives Mass der theoretischen Mediumempfindlichkeit darstellt. In der letzten Kolumne steht die bei 25° experimentell bestimmte Mediumempfindlichkeit. Wir wollen zunächst den Parallelismus zwischen Theorie und Experiment untersuchen und deshalb den Faktor p in Gl. (20) vorläufig aus der Berechnung weglassen, dagegen den im vorstehenden Kapitel benutzten willkürlichen Bezugsnullpunkt für die experi-

Tab. 15.

	b	r	$\sqrt{x}$	ϑ	M	μ_1	$M \cdot \mu_1$	$10^4 \cdot a$
$C_6H_5 \cdot SO_2Cl$	7,03	4,20	0,60	—	—	0	0	— 335
p-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$	„	„	0,60	180°	0,30	3,9	1,17	0
			0,45	„	0,62	3,9	2,42	
m-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$	„	„	0,60	120°	0,53	3,9	2,07	0
			0,45	„	0,70	3,9	2,73	
o-$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$	„	„	0,60	75°	0,86	3,9	3,35	— 163
			0,45	„	0,32	3,9	1,25	
p-$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$	„	„	0,60	180°	0,30	— 0,4	— 0,12	— 420
			0,45	„	0,62	— 0,4	— 0,25	
CH_3SO_2Cl	3,8	1,0	0,26	—	—	0	0	— 43
$C_2H_5SO_2Cl$	4,4	1,6	0,36	150°	0,84	— 0,3	— 0,25	— 95
$ClCH_2SO_2Cl$	4,4	1,6	0,36	150°	0,84	2,0	1,68	+ 24

mentell gefundene Mediumempfindlichkeit beibehalten. Gegen diese als Abscisse ist in Fig. 12 das Produkt $M \cdot \mu_1$ abgetragen. Die ausgefüllten Kreise stellen die mit $\sqrt{x} = 0{,}60$ berechneten Werte dar, die leeren entsprechen $\sqrt{x} = 0{,}45$, einem Werte, der bessere Übereinstimmung liefert. Die Kreuze markieren einige

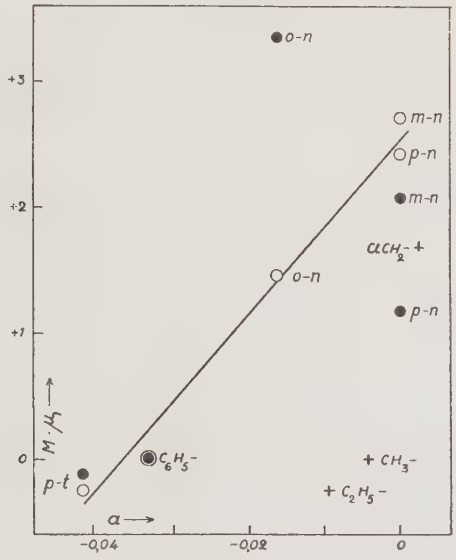


Fig. 12. Theoretisch berechnete Mediumabhängigkeit aufgetragen gegen die experimentell gefundene.

aliphatische Chloride. Es besteht deutliche Korrelation, der Mediumeffekt hat richtiges Vorzeichen und die gegenseitige Ordnung ist korrekt. Wie wir jedoch später sehen werden, ist der theoretisch berechnete Effekt nur ein Bruchteil des gefundenen.

Für o-Nitrobenzolsulfochlorid wurde ϑ zu 75° statt zu 60° angenommen, der erstgenannte Wert erweist sich als besser stimmend und erscheint im Hinblicke auf die gegenseitige Einwirkung zweier Orthosubstituenten plausibel. Der Winkel 150° bei den aliphatischen Verbindungen übersteigt allerdings den wirklichen Winkel zwischen den Dipolen (etwa 110°), ist jedoch in der Modellwahl begründet und verursacht, solange es nur auf die Mediumempfindlichkeit ankommt, keinen erheblichen Fehler, da M in diesem Falle für grosse Winkel nahezu konstant ist.

Als Werte der Dipolmomente verwenden wir 3,9 für die Nitrogruppe, 2,0 für C-Cl — vielleicht zu hoch, vergl. 1,36, Maryott, Hobbs und Gross (1941) — und $4{,}5 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. für die Sulfochloridgruppe. Wird das C-H-Moment gleich 0 gesetzt, so muss $C\text{-}CH_3$ einen schwach negativen Wert erhalten, etwa — 0,3 (Trunel 1939). Das Moment des Sulfochlorids im kritischen Zustand lässt sich nur näherungsweise schätzen: wird es wesentlich auf Rechnung einer einfach positiven Ladung des Schwefelatoms und einer negativen des Chloratoms gesetzt, folgt mit dem Abstand 2,03 ÅE das Moment $9{,}7 \cdot 10^{-18}$ e. st. E. Wir können annehmen, dass es doppelt so gross ist wie im Normalzustande, was $\beta = 2$ ergibt.

Für mehrere substituierende Dipole wurde die Ableitung nicht durchgeführt, es dürfte indessen kaum irgend ein Zweifel darüber bestehen, dass der immer stärkere Geschwindigkeitsabfall bei Steigerung des Acetongehaltes in der Reihe Methyl, Äthyl, Isopropyl mit der Anzahl negativer Dipole, 0, 1, 2, in Verbindung gebracht werden kann. Die Bestimmung der Mediumabhängigkeit ergab die Werte — 43, — 95, — 115 für $10^{-4} \cdot a$.

Der starke Abfall der Geschwindigkeit bei Benzylsulfochlorid ist unerwartet, da die Phenylgruppe als Substituent einem positiven Dipol gleichzustellen ist; das Anwachsen der Geschwindigkeit mit steigendem Acetongehalt bei seinem p-Nitroderivat ist erheblich grösser als man bei einem so weit aussen gelegenen Substituenten zu erwarten Anlass hat. Man beachte, dass bei diesen beiden Verbindungen die Molekel nicht als starr angesehen

werden darf, bei der zweiten besteht die Möglichkeit, dass die Gruppe SO_2Cl der Phenylgruppe zugebogen ist, so dass die S-Cl-Valenz eine mehr oder weniger starke Richtung gegen die Nitrogruppe hat. Das erleichtert die Polarisation im kritischen Komplexe, und zwar um so mehr je niedriger die Dielektrizitätskonstante des Mediums liegt. Dem sei wie ihm wolle, so bleibt es doch wahrscheinlich, dass die Benzylderivate die Voraussetzung der Lage des Dipols in Richtung des Radius schlecht erfüllen.

Eine quantitative Berechnung soll lediglich an einigen Beispielen vorgenommen werden. Für die innere Dielektrizitätskonstante D_i verwenden wir den ziemlich willkürlich gewählten Wert 2,5. KIRKWOOD und WESTHEIMER (1938) setzten 2,0 dafür an, BELL (1931) erhält gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment mit $D_i = 3{,}0$.

Für p-Nitrobenzolsulfochlorid und Benzolsulfochlorid fanden wir $\Delta \log k = const - 0{,}035 \cdot D$. Differentiation nach ω gibt mit $D^2 = 5000$

$$\frac{d(\Delta \log k)}{d\omega} = 0{,}035\ D^2/D_i = 70.$$

Mit den früher angegebenen Dipolmomenten, $\sqrt{x_i^2} = 0{,}45$, und damit $M = 0{,}62$ erhalten wir für $b = 7{,}03$ ÄE mittels Gl. (18), (19), (20) den theoretischen Wert 0,13. Ersatz von 7,03 durch 5,11 — was mit $\sqrt{x} = 0{,}45$ den richtigen Abstand vom Dipol zur Kugeloberfläche liefert — führt statt dessen zu 0,35. Die übrigen Chloride geben analoge Resultate. Durch Verminderung des Wertes der äusseren Dielektrizitätskonstante können die experimentell gefunden Werte nicht unwesentlich herabgesetzt werden.

Gl. (17) gibt die Geschwindigkeit für ein nicht substituiertes Chlorid; wählen wir Äthansulfochlorid als Repräsentanten für diese und betrachten die Geschwindigkeitserniedrigung bei Erhöhung des Acetongehaltes als lediglich elektrostatisch bedingt — eine zweifelhafte Annahme — folgt mit $b = 4{,}4$ und $\sqrt{x} = 0{,}36$, damit $M = 2{,}7$,

$$\frac{d \log k}{d\omega} = -4{,}1,$$

während experimentell (für niedrigen Acetongehalt) — 20 bis — 30 erhalten wird. Ungefähr derselbe Wert, — 4, wird für Ben-

zolsulfochlorid berechnet, während die Versuche — 70 liefern. Hier, wo der Fehler der Modellwahl nahezu keine Bedeutung hat, ist der Unterschied zwischen Theorie und Experiment geringer.

Die Diskrepanz dürfte zum Teil davon herkommen, dass wir mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten gerechnet haben. Darauf deutet der Umstand, dass in einem bestimmten Medium substituiertes und nichtsubstituiertes Chlorid dieselbe Geschwindigkeit haben können. Bezüglich Gl. (18) erkennen wir, dass $\log k$ nur dann Null wird, wenn die beiden Klammerterme von gleicher Grösse aber verschiedenem Vorzeichen sind. Das trifft nur für $\omega > 1$ zu. Der erste Term ist von der Grösse 2 bis 5, der zweite dagegen den Berechnungen zufolge etwa 0,2. Ein exakteres Modell sollte einen grösseren Wert ergeben; rein empirisch wurde der Mediumeinfluss sehr wesentlich grösser gefunden. Dass dieser Term numerisch ebensogross wird, erscheint nicht ganz unverständlich, müsste aber bedeuten, dass dann ein Medium vorliegt, dessen »effektive» Dielektrizitätskonstante kleiner ist als die der Molekel.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Dipole geringe Reichweite haben und es deshalb zweifelhaft sein kann, ob die ganze makroskopische Dielektrizitätskonstante zur Anwendung kommen darf. Gegen das Modell besteht das Bedenken, dass wir mit einer inneren Dielektrizitätskonstante rechnen, welche an der Grenze der Molekel unmittelbar in die des Mediums übergeht. Diese innere Dielektrizitätskonstante wurde eingeführt, um der molekularen Polarisierbarkeit Rechnung zu tragen, und dass diese im Inneren der Molekel grösser ist als ausserhalb ihrer Grenze, dürfte sicher sein. Das Gebiet zwischen einer Molekel und deren Umgebung (Kovolumen) muss durch eine Dielektrizitätskonstante gekennzeichnet sein, welche niedriger ist als die im Inneren der Molekel. Ein Modell mit einer inneren Sphäre, ausserhalb dieser eine Schale mit $D = 1$ und weiterhin das Medium dürfte der Wirklichkeit näher kommen als das hier behandelte. Die »effektive» Dielektrizitätskonstante ausserhalb der inneren Spähre wird kleiner, und ferner darf für die innere ein höherer Wert verwendet werden als die makroskopische Dielektrizitätskonstante der Paraffinkohlenwasserstoffe.

Soll die Einwirkung eines Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit elektrostatisch berechnet werden, muss die Rech-

nung für dasjenige Medium durchgeführt werden, in welchem der vom Medium abhängende Term verschwindet. Auf Grund der vorstehenden, durch die empirischen Resultate bezüglich der Grösse des Mediumeffekts vervollständigten Rechnungen kann festgestellt werden, dass dieses Medium geringeren Acetongehalt hat als das, für welches die Kurven der Hydrolysegeschwindigkeit einander schneiden. Bei Benzolsulfochlorid und dessen p-Derivaten tritt dieses Schneiden bei 5 bis 15 % Aceton ein, bei den aliphatischen Chloriden etwa bei 25 %. Als geeignetes Vergleichsmedium dürfen wir deshalb — freilich etwas willkürlich — reines Wasser wählen und annehmen, dass Gl. (18) wie folgt aussieht

$$\Delta \log k = - \frac{(\beta - 1)\,\mu_1 \mu_2 \left(1 + \sin^2 \frac{\vartheta}{2}\right)}{2{,}3 \cdot \boldsymbol{k} \cdot T \cdot D_i \cdot 8\, r^3 \sin^3 \frac{\vartheta}{2}}.$$

Mit den in Tab. 15 ($\sqrt{x} = 0{,}6$) angegebenen Werten von r, ϑ und μ_1 erhält man für $\Delta \log k$

	ber.	gef.
p-Toluol-sulfochlorid	+ 0,03	+ 0,10
Benzol- „	0	0
p-Nitro-benzol- „	— 0,26	— 0,05
m- „ „ „	— 0,34	— 0,33
o- „ „ „	— 0,76	— 0,69

Für die aliphatischen Chloride wird das bisher benutzte Modell zu grob, jedoch lässt sich mit Gl. (9a) statt (9b) S. 70 eine Berechnung der vom Mediumeinflusse befreiten gegenseitigen elektrostatischen Energien leicht durchführen. Für die Lage des Sulfochloridmomentes wird die frühere Annahme beibehalten; das Moment in C-CH_3 (bezogen auf C-H) und C-Cl liege mitten zwischen den Zentren der beiden Atomkerne, und den Valenzwinkel setzen wir gleich 110°. Unter der Annahme, dass Wasser weiterhin das ideale Medium für einen Vergleich und dass D_i = 2,5 sei, erhalten wir für den Unterschied von *log k* zwischen Äthan- und Chlormethan-sulfochlorid eine berechnete Differenz 1,7 gegen eine gefundene von nur 0,41. Andrerseits wird die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Werte

von $\Delta \log k$ für Methan- und Äthanderivat vollkommen, wenn für $C\text{-}CH_3$ das Dipolmoment – 0,25 angesetzt wird.

Die geringe Geschwindigkeit der sekundären aliphatischen Sulfochloride lässt sich nicht erklären, und ohne weitere hypothetische Annahmen auch nicht der Unterschied zwischen aromatischen und aliphatischen Chloriden.

Es wurde bereits angedeutet, dass ein Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Mediumempfindlichkeit für gewisse der untersuchten Verbindungen zu erwarten ist. Die Gleichung (18) hat die Form

$$\Delta \log k = const \cdot \frac{\mu_1}{b^3}\left[-\frac{1}{8\,x^{\frac{3}{2}}}\cdot\frac{1+\sin^2\frac{\vartheta}{2}}{\sin^3\frac{\vartheta}{2}}+(1-\omega)\cdot S_d(x,\alpha)\right].$$

Die Geschwindigkeit in dem Medium, für welches der letzte Term verschwindet, sowie deren Differentialquotient nach ω werden proportional zu μ_1, und zwischen diesen beiden Grössen herrscht linearer Zusammenhang unter der Voraussetzung, dass die beiden Ausdrücke in der Klammer beim Übergang zu einer anderen Verbindung unverändert bleiben, d. h. für den Fall dass x und ϑ konstant sind. Die in Fig. 10 (S. 65) gezogene Linie geht nicht durch die Werte für Benzyl- und Isopropylderivat, schliesst sich aber den anderen aliphatischen Sulfochloriden gut an.

Dass auch Benzolsulfochlorid sich ihr anschliesst, kann unerwartet erscheinen, denn die Substanz ist wegen ihres grösseren Molekularradius nicht vergleichbar. Dieser spielt jedoch bei nichtsubstituierten Verbindungen eben keine sehr erhebliche Rolle. Dass es sich anpasst, darf als ein wenn auch nicht sehr kräftiges Argument für die Ansicht genommen werden, dass der Polarisierbarkeit eine Rolle zukommt. Der induzierte Dipol (negativ) erhöht die Geschwindigkeit und verkleinert a, seine Lage sollte mit der der Substituenten in den einfachen aliphatischen Chloriden vergleichbar sein.

Die Nitroderivate fallen, wie es sein soll, über die Linie; die Dipole befinden sich in grösserem Abstand vom Reaktionszentrum

und wirken mehr auf die Mediumabhängigkeit als auf die Geschwindigkeit.

Brönsted (1925) hat für eine bimolekulare Reaktion zwischen A und B folgende Geschwindigkeitsbeziehung aufgestellt

$$h = k_R \cdot k_M \cdot c_A \cdot c_B \cdot \frac{f_A \cdot f_B}{f_X},$$

wo k_R nur von den reagierenden Molekeln und k_M nur vom Medium abhängt. Auf den ersten Anblick könnte eine solche Zerlegung der Geschwindigkeit als mit den hier gewonnen Resultaten nicht vereinbar erscheinen, eine nähere Prüfung zeigt jedoch, dass die oben besprochene, für verschiedene Verbindungen individuelle Mediumabhängigkeit in direktem Zusammenhang mit den — immer auf dasselbe Medium bezogenen — Aktivitätskoeffizienten steht, während k_M von den Rechnungen nicht betroffen wird. Die Ableitung hätte ohne Änderung des Schlussergebnisses vom elektrostatischen Anteile des Aktivitätskoeffizienten des Sulfochlorids im normalen und im kritischen Zustande ausgehen können. Der Unterschied der Aufladungsarbeit der Dipole einer Molekel in zwei Medien ist gleich dem elektrischen Teile der Arbeit für Überführung der Molekel aus dem einen Medium in das andere.

Der elektrostatische Einfluss kann allerdings als ein Direkteffekt betrachtet werden. Mit diesem unklaren Begriffe ist in erster Linie derjenige Teil eines Substituenteneinflusses gemeint, welcher über den Raum und nicht durch die Atomkette hindurch übertragen wird. Die durch Mediumveränderung erzielbaren Änderungen des Direkteffektes kommen in den Aktivitätskoeffizienten zum Ausdruck und der restliche Teil darf mit einem allgemeinen oder induktiven Effekt identifiziert werden, so dass weitere Erörterung überflüssig ist.

Zusammenfassend kann über den Versuch elektrostatischer Erklärung mit Hilfe eines sphärischen Molekelmodells folgendes bemerkt werden. Was die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsunterschiede verschiedener Chloride vom Medium angeht, so stimmt ihr berechneter Wert nach Vorzeichen und Reihenfolge

mit dem experimentell gefundenen überein, aber dieser ist viel grösser als erwartet. Diese Diskrepanz dürfte ihre Ursache zum Teile in der Wahl eines sphärischen Modells haben, jedoch auch in der Annahme, dass diese Kugel unmittelbar an eine Umgebung von gleicher Dielektrizitätskonstante wie der des Mediums grenzt. Ferner: der Einfluss vom Medium her, elektrostatisch oder nicht, ist so gross, dass er einen »reingezüchteten» Substituenteneinfluss nicht nur aufheben sondern sogar überkompensieren kann. Endlich tritt dieser »reingezüchtete» Substituenteneinfluss in einem Milieu zu Tage, welches mit reinem Wasser fast übereinstimmt. Berechnung des Substituenteneinflusses in reinem Wasser führt zu sehr guter Übereinstimmung mit den Experimenten, sowohl bei den aromatischen Fällen wie bei einem Teile der aliphatischen. Die geringe Geschwindigkeit der sekundären Sulfochloride verbleibt unerklärt, und die Substitution durch Chlor ergibt geringere Herabsetzung der Geschwindigkeit als die theoretisch berechnete.

Es erscheint jedoch zweifelhaft, dass lediglich ein besseres Modell einen für Erklärung der Umkehrung der Reihenfolge der Substituentenwirkung ausreichend grossen Einfluss des Mediums ergeben würde. Es wurde bisher keine Rücksicht auf den Einfluss der Substituenten auf die Orientierung der reagierenden Wassermolekeln genommen, weil dieser, abgesehen von rein mathematischen Schwierigkeiten, ohne höchst hypothetische Annahmen nicht geschätzt werden kann. Doch lässt sich mit guten Gründen vermuten, dass der bisher studierten elektrostatischen Wirkung ein Teil einer Orientierungsarbeit übergelagert ist, und dass dieser Teil zum Dipol des Substituenten in einer Proportionalitätsbeziehung steht sowie in hohem Grade vom Medium abhängt. Berücksichtigung dieser Arbeit könnte vielleicht die Kluft zwischen Theorie und Versuch ausfüllen. Auch ist es möglich, dass Überlagerung zweier Arbeiten gelegentlich zur Folge hat, dass gerade Wasser repräsentative Geschwindigkeiten ergibt, was selbst bei anderen spontanen Hydrolysereaktionen keineswegs der Fall zu sein braucht. Etwas Bestimmtes lässt sich über diese Orientierungsarbeit wohl schwerlich sagen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die spontane Hydrolysegeschwindigkeit einer Anzahl aromatischer und aliphatischer Sulfonsäurechloride in schwach saurer Lösung sowohl in Wasser wie in Aceton-Wasser-Gemischen untersucht.

2. Die Geschwindigkeit in wässriger Lösung wird durch acidifizierende Gruppen gehemmt und wächst in der aliphatischen Reihe mit Verlängerung der Kohlenstoffkette ohne Anzeichen von Alternierung.

3. In der Reihe Methan- Äthan- Propan-β-sulfochlorid hat das letztgenannte die niedrigste, die Äthanverbindung die höchste Geschwindigkeit.

4. Bei Veränderung des Mediums durch Acetonzusatz wird die Geschwindigkeit in ungleicher Weise für verschiedene Chloride geändert, wodurch die Reihenfolge der Hydrolysegeschwindigkeit der Chloride oft umgeworfen wird.

5. Der Einfluss des Mediums auf die Hydrolysegeschwindigkeit wurde fast ausschliesslich im Hinblick auf diesen Unterschied zwischen verschiedenen Chloriden behandelt; qualitativ, jedoch nicht quantitativ, lässt sich der Einfluss des Mediums auf elektrostatischem Wege ableiten.

6. Die makroskopische Dielektrizitätskonstante des Mediums ist dabei nicht alleinbestimmender Faktor, immerhin scheint das Phänomen doch in der Hauptsache elektrostatischer Art zu sein.

7. Es ist nicht wahrscheinlich, dass die ungleiche Mediumabhängigkeit der Sulfonsäurechloride darauf beruhen sollte, dass mehrere Hydrolysemechanismen zur Wirkung kommen.

8. Beurteilung des Substituenteneinflusses hat Untersuchung des Mediumeinflusses zur Vorbedingung.

9. In Wasser ohne fremde Zusätze ergeben sich Geschwindigkeiten, die anscheinend charakteristisch für die Verbindungen sind, wogegen die Resultate für höheren Acetongehalt ein verwirrtes Bild zeigen.

10. Der Substituenteneinfluss gestattet mit einigen Ausnahmen rein elektrostatische Deutung.

11. Bezüglich des Reaktionsmechanismus lässt sich nichts mit Bestimmtheit aussagen. Versuche in Aceton mit nur wenigen Prozent Wasser lieferten sehr starke Abhängigkeit vom Wassergehalt; Dissoziation der S-Cl-bindung unter Mitwirkung von Wassermolekeln und Abspaltung von Chlor als negatives Ion ist in hohem Grade wahrscheinlich.

Literaturverzeichnis.

Åkerlöf, G., 1928, J. Amer. chem. Soc. **50**. 1272—75.

——, 1932, J. Amer. chem. Soc. **54**. 4132.

Åkerlöf, G. u. Short, O. A., 1936, J. Amer. chem. Soc. **58**. 1241—43.

Albright, P. S., 1937, J. Amer. chem. Soc. **59**. 2101.

Alway, F., 1902, J. Amer. chem. Soc. **24**. 1062.

van Arkel, A. E., 1940, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde **7**. 237—46, C. 1941. I. 350.

Arndt, F. u. Eistert, B., 1941, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**. 432—41.

Baker, J. W., 1932, J. chem. Soc. (London) **1932**. 1152, 2631—34.

——, 1939, J. chem. Soc. (London) **1939**. 1150—55.

Baker, J. W. u. Nathan, W. S., 1935 a, J. chem. Soc. (London) **1935**. 1844—48.

——, ——, 1935 b, J. chem. Soc. (London) **1935**. 1841.

Bateman, L. C., Church, M. G., Hughes, E. D., Ingold, C. K. u. Taher, N. A., 1940, J. chem. Soc. (London) **1940**. 997.

Bateman, L. C., Cooper, K. A., Hughes, E. D. u. Ingold, C. K., 1940, J. chem. Soc. (London) **1940**. 925—35.

Bateman, L. C. u. Hughes, E. D., 1937, J. chem. Soc. (London) **1937**. 1188.

Bateman, L. C., Hughes, E. D. u. Ingold, C. K., 1938, J. Amer. chem. Soc. **60**. 3080—82.

Behrend, R., 1884, Liebigs Ann. Chem. **222**. 121.

Bell, R. P., 1931, Trans. Faraday Soc. **27**. 801.

Berger, G. u. Olivier, S. C. J., 1927, Recueil Trav. chim Pays-Bas **46**. 523.

Berthoud, A., 1929, Helv. chim. Acta **12**. 859.

Binkley, W. W. u. Degering, E. F., 1939, J. Amer. chem. Soc. **61**. 3250—51.

Brönsted, J. N., 1925, Z. physik. Chem. **115**. 362.

Brönsted, J. N. u. Grove, C., 1930, J. Amer. chem. Soc. **52**. 1394—1403.

Cashmore, A. E., Mc Combie, H. u. Scarborough, A., 1921, J. chem. Soc. (London) **119**. 970—78, **121**. 243—53.

Caudri, J. F. M., 1930, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**. 1—16.

Courtot, C. u. Mitarbeiter, 1936, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5). **3**. 37.

Eagle, S. u. Warner, J. C., 1939, J. Amer. chem. Soc. **61**. 488—95.

Eisenlohr, F., 1910, Z. physik. Chem. **75**. 603.

Eistert, B., 1938, Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 31—36.

Evans, D. P. u. Jenkins, H. O., 1940, Trans. Faraday Soc. **36**. 818—23.

Farinacci, N. u. Hammett, L., 1937, J. Amer. chem. Soc. **59**. 2542—46.

Fontein, C. J. C., 1928, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**. 635—667.

Frèrejacque, M., 1930, Ann. chim. (10). **14**. 147—226.

Guyot, J. u. Simon, L.-J., 1920, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **170**. 326—28.

Harned, H. S. u. Samaras, N. N. T., 1932, J. Amer. chem. Soc. **54**. 1—8, 9—23.
Hedlund, I., 1940, Arkiv f. Kemi, Min. o. Geol. **Bd 14 A, N:o 6.**
Hegan, D. S. u. Wolfenden, J. H., 1939, J. chem. Soc. (London) **1939**. 508—10.
Herz, W. u. Lorentz, E., 1929, Z. physik. Chem., Abt. A. **140**. 407.
Hildebrand, J. H., 1936, Solubility, Sec. Ed., New York 1936, S. 83.
Hinshelwood, C. N., 1936, Trans. Faraday Soc. **32**. 970—72.
——, 1938, Trans. Faraday Soc. **34**. 138—41.
Holmberg, B., 1912, Z. physik. Chem. **79**. 147—67.
Hückel, W., 1936, Z. physik. Chem., Abt. A. **178**. 113—122.
Hückel, W., 1941, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd II, Leipzig 1941, S. 468 ff.
Hughes, E. D. u. Ingold, C. K., 1935, J. chem. Soc. (London) **1935**. 244—45, 252.
Hughes, E. D., Ingold, C. K. u. Shapiro, U. G., 1936, J. chem. Soc. (London) **1936**. 225—36.
Hunter, R. F., 1934, The electronic Theory of Chemistry, London, 1934.
Ingold, C. K., 1931, J. chem. Soc. (London) **1931**. 2179—90.
Ingold, C. K. u. Patel, C. S., 1930, J. Indian chem. Soc. **7**. 95.
James, J. W., 1882, J. prakt. Chem. (N. F.) **26**. 383.
Johnson, T. B. u. Douglas, I. B., 1941, J. Amer. chem. Soc. **63**. 1572.
Johnson, T. B. u. Sprague, J. M., 1936, J. Amer. chem. Soc. **58**. 1348—52.
Jones, G. u. Josephs, R. C., 1928, J. Amer. chem. Soc. **50**. 1049—92.
Kirkwood, J. G., 1934, J. chem. Physics **2**. 351—61.
Kirkwood, J. G., u. Westheimer, F. H., 1938, J. chem. Physics **6**. 506—12.
v. Kiss, A., 1932, Z. anorg. allg. Chem. **206**. 196—208.
——, 1934, Z. physik. Chem., Abt. A. **167**. 354—67.
v. Kiss, A. u. Bossanyi, I., 1935, Z. anorg. allg. Chem. **224**. 33—39.
Kohler, E. P., 1898, Amer. Chem. J. **20**. 682.
Kosszowa, A. G., 1935, Acta Univ. Voronegiensis **8. No 4**. 92—117, C. 1937. I. 1922.
Kremann, R., 1937, Physikalische Eigenschaften u. chem. Konstitution, Dresden 1937.
Lander, J. u. Svirbely, W. J., 1938, J. Amer. chem. Soc. **60**. 1613—17.
Lannung, A., 1932, Z. physik. Chem., Abt. A. **161**. 257.
Lee, S. W. u. Dougherty, G., 1940, J. org. Chem. **5**. 84.
Martin, A. R., 1937, Trans. Faraday Soc. **33**. 191—200.
Martin, T. O. u. Partington, J. R., 1936, J. chem. Soc. (London) **1936**. 1182.
Maryott, A., Hobbs, M. u. Gross, P., 1941, J. Amer. chem. Soc. **63**. 663.
Moelwyn-Hughes, E. A., 1933, The Kinetics of Reactions in Solution, Oxford 1933, S. 112, 119.
——, 1936, Proc. Roy. Soc. (London). Ser. A. **155**. 308, **157**. 667.
Müller, E. u. Raudenbusch, H., 1931, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**. 97.
Ogg, R. A. u. Rice, O. K., 1937, J. chem. Physics **5**. 140—43.
Olivier, S. C. J., 1930, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**. 697—704.
Olivier, S. C. J. u. Berger, G., 1927, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**. 618.

Palomaa, M. H., Salmi, E. J. u. Korte, R., 1939, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**. 791.
Pauling, L., 1940, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York 1940.
Raine, H. C. u. Hinshelwood, C. N., 1939, J. chem. Soc. (London) **1939**. 1378—83.
Read, D. R. u. Taylor, W., 1939, J. chem. Soc. (London) **1939**. 1873.
Robinson, R. A., 1930, Trans. Faraday Soc. **26**. 217—26.
Scatchard, G., 1939, J. chem. Physics **7**. 657—63.
Shedlovsky, T., 1932, J. Amer. chem. Soc. **54**. 1411.
Smith, L. u. Olin, B., 1936, Z. physik. Chem., Abt. A. **177**. 131—57.
Sprague, J. M. u. Johnson, T. B., 1937, J. Amer. chem. Soc. **59**. 1839.
Strecker, W. u. Spitaler, R., 1926, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**. 1775.
Svirbely, W. J. u. Lander, J., 1939, J. Amer. chem. Soc. **61**. 3538—42.
Taylor, T. W. J., 1930, J. chem. Soc. (London) **1930**. 2741—50.
Timm, E. W. u. Hinshelwood, C. N., 1938, J. chem. Soc. (London) **1938**. 867.
Trunel, P., 1939, Ann. chim. (11). **12**. 93—168.
Ulich, H., 1936, Angew. Chem. **49**. 279.
Vles, S. E., 1933, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **52**. 809—26.
Warner, J. C. u. Warrick, E. L., 1935, J. Amer. chem. Soc. **57**. 1491—95.
Westheimer, F. H., 1940, J. Amer. chem. Soc. **62**. 1892—95.
Westheimer, F. H. u. Kirkwood, J. G., 1938, J. chem. Physics **6**. 513—17.
Winstrom, L. O. u. Warner, J. C., 1939, J. Amer. chem. Soc. **61**. 1205—10.
Young, W., 1933, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **52**. Trans. 449.